

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean BUENDIA

Ingénieur-chimiste E. F. T.
Licencié ès-sciences physiques

Première Thèse

EMPLOI DE CERTAINS DERIVES DU TETRAHYDROPYRANNE
DANS DES REACTIONS ORGANOMAGNESIENNES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ

Soutenues le 12 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

J. JANIN
J. DREUX } Membres du Jury

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean BUENDIA

Ingénieur-chimiste E. F. T.
Licencié ès-sciences physiques

Première Thèse

EMPLOI DE CERTAINS DERIVES DU TETRAHYDROPYRANNE
DANS DES REACTIONS ORGANOMAGNESIENNES

Deuxième Thèse

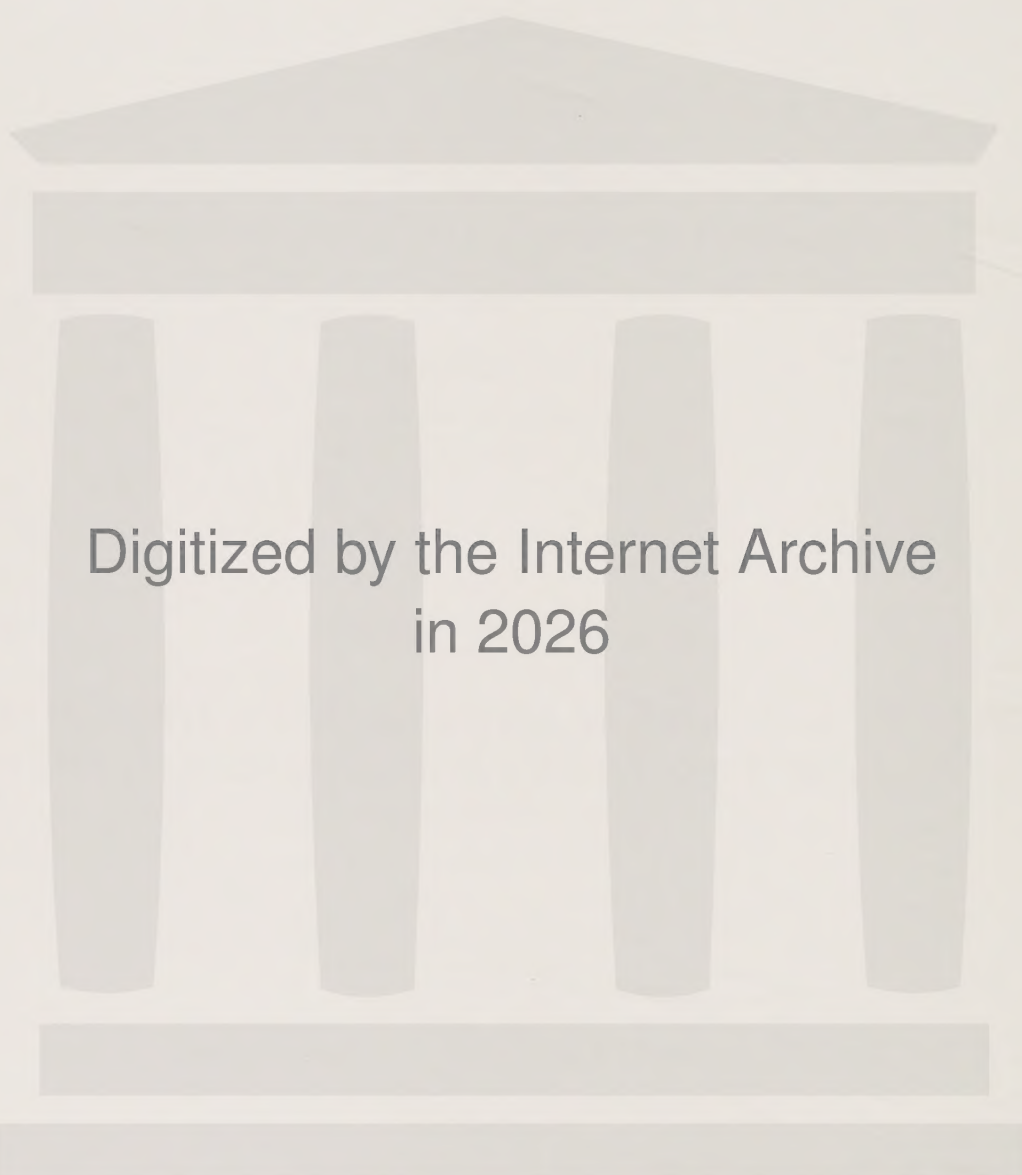
PROPOSITIONS DONNÉES par la FACULTÉ



Soutenues le 12 Juillet 1965 devant la Commission d'Examen :

MM. J. COLONGE Président

J. JANIN }
J. DREUX } Membres du Jury



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553416_0049

UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES.

Doyens honoraires.

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires.

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen.

M. BRACONNIER.

Assesseurs.

MM. MESNARD
BOIDIN.

Professeurs.

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie

MM.	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire.

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
	UZAN	Physique S. P. C. N.
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
	DUCET	Biologie végétale
Mle	MAITROT	Physique
MM.	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C. S. U.
Mle	GAUTHERON	Chimie biologique
MM.	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale
M.	LEMOIGNE	Botanique.

Maîtres de Conférences.

MM.	MARTEL	Mécanique
	MATHIEU	Mécanique des Fluides
	PICARD Philippe	Mathématiques
	DEMARCO	Géologie générale

MM.	MICHEL Georges	Biochimie
	LEBRETON	Biologie végétale
	DAVID Jean	Biologie animale
	TOUSSET	Chimie propédeutique
	FEUVRAIS	Physique Electricité
	PICARD Claude	Mathématiques
	SCHMITT	Physique M. P. C.
	LAURENT	Chimie organique
	ROT	Mathématiques
	BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle	CALAIS	Mathématiques C. S. U.
M.	GUSAKOW	Physique
Mle	THOMAS	Chimie minérale.

Maître de Conférences adjoint.

M.	PIERRON	Chimie
----	---------	--------

Conseiller Administratif.

M.	BURNET
----	--------

Secrétaire Principal Honoraire.

M.	ROUX.
----	-------

A MON MAITRE
MONSIEUR LE PROFESSEUR J. COLONGE
DIRECTEUR
DE L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE DE LYON
TITULAIRE DE LA CHAIRE DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON.

Hommage de profonde admiration et respectueuse gratitude.

A mes parents.

A ma femme.

A mes enfants.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à exprimer à notre Maître, Monsieur le Professeur J. COLONGE, notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la bienveillante sollicitude avec laquelle il nous a constamment guidé dans nos recherches et fait bénéficier de sa haute compétence en Chimie organique.

Nous remercions Messieurs les Professeurs J. JANIN et J. DREUX pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs qui nous ont donné notre formation scientifique.

Nous tenons à remercier le personnel du Laboratoire de Microanalyse C.N.R.S. de la Chaire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon et particulièrement Messieurs SEMET et ROCHE pour leur collaboration amicale et dévouée.

Nous remercions également Madame Y. RANC pour son aide au cours de la rédaction de ce travail.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre sincère amitié.

INTRODUCTION .

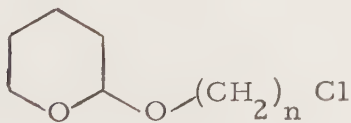
L'influence de la substitution de groupements alcoyles sur les dérivés susceptibles de donner des magnésiens est bien connue. Il nous a semblé intéressant d'étudier celle de la substitution par un groupement (α -tétrahydropyrannyloxy)- dans les composés capables de donner des magnésiens.

Les alcoxytétrahydropyrannes halogénés, saturés ou vinyliques, donnent des magnésiens dans le tétrahydrofurane anhydre. Ces magnésiens permettent d'accéder facilement à des alcools à fonctions complexes.

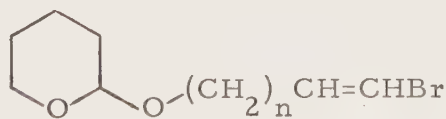
Les alcoxytétrahydropyrannes, soumis à l'action d'organomagnésiens, ont des comportements différents suivant la nature du groupement alcoyle.

Notre travail comprendra deux parties :

I - Préparation de magnésiens à partir d'(α -tétrahydropyrannyloxy)-chloroalcane (I) et -bromoalcènes vinyliques (II) :

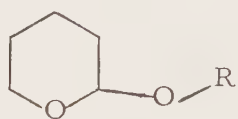


(I)



(II)

II - Action des magnésiens sur les alcoxytétrahydropyranes (III) :



(III)

PREMIERE PARTIE.

FORMATION DE COMPOSES ORGANOMAGNESIENS
A PARTIR D'ACETALS HALOGENES.

CHAPITRE I.

FORMATION DE COMPOSES ORGANOMAGNESIENS A PARTIR D'ACETALS CHLORES SATURES.

I - BIBLIOGRAPHIE.

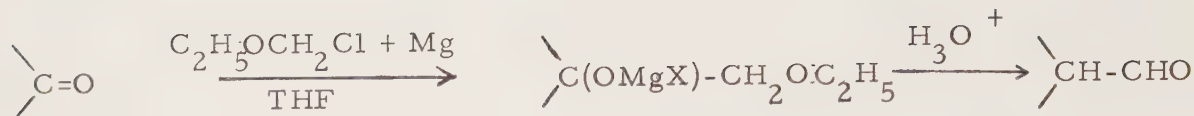
L'influence de la substitution par un groupement alcoyle sur des corps susceptibles de former des magnésiens a été très étudiée et est bien connue. Les éthers-oxydes halogénés de la forme $\text{RO}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ donnent des magnésiens pour $n \geq 3$.

SOMMELET (1), en faisant réagir un mélange d'oxyde d'éthyle et de chlorométhyle (soit $n = 1$) et d'une cétone aliphatique sur du magnésium activé, obtient l'alcool éther-oxyde sans isolement du magnésien intermédiaire.

NORMANT et CRISAN (2) observent que les éthers α -chlorés dans le tétrahydrofurane ont un comportement très différent. Ils attaquent le magnésium sans réaction de Wurtz appréciable. En l'absence de réactif antagoniste, il se forme surtout des formals :



En présence d'un dérivé carbonylé, la réaction se déroule comme si le magnésien attendu se formait :



Cette réaction est équivalente à celle de Darzens mais plus générale.

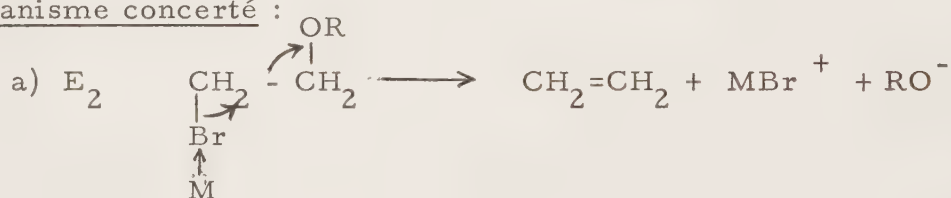
Pour $n = 2$, il y a réaction d'élimination, déjà signalée par GRIGNARD (3).



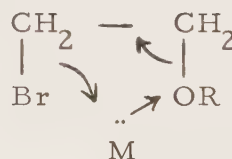
Cette réaction, très étudiée, est souvent utilisée pour la préparation de composés éthyléniques.

Si l'on examine le mécanisme d'une telle réaction, on peut envisager les possibilités suivantes :

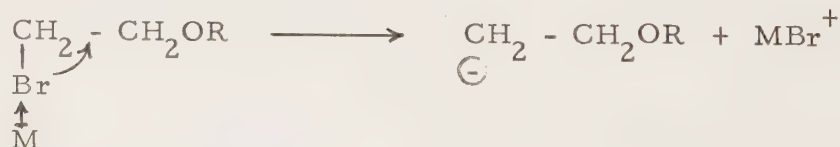
1° - Mécanisme concerté :



b) ou cyclique :



2° - ou Mécanisme non concerté avec formation d'un carbanion intermédiaire :



Il se dégage des travaux publiés que l'élimination peut avoir lieu par un mécanisme concerté ou non suivant les cas :

Si $n = 3$, il y a compétition entre la formation du magnésien normal et la réaction d'élimination avec formation de cyclopropane :



Les premiers dérivés de ce type sont obtenus par HAMONET (4, 5, 6) avec R aliphatique et $\text{X} = \text{I}$. PAUL (7), à partir des dérivés phénoxylés iodés, observe l'élimination, mais avec le dérivé chloré, c'est le magnésien normal qui se forme (8).

Les acétals mixtes tétrahydropyranniques halogénés ont été peu utilisés pour la préparation de magnésiens.

R. PAUL (9) a montré que les alcools s'additionnent au dihydropyranne en présence d'acide :



Cette réaction a été généralisée aux alcools aliphatiques et aux phénols par WOODS et KRAMER (10) et par PARHAM et ANDERSON (11).

Depuis, de nombreux auteurs ont utilisé cette réaction pour protéger le groupement hydroxyle de composés possédant d'autres fonctions.

COPELIN (12) montre que le chlorobutanol, bloqué par le dihydropyranne, réagit sur le magnésium dans le tétrahydrofur anhydre.

CRISAN (13) condense le magnésien du chlorobutanol, bloqué par le dihydropyranne sur des réactifs antagonistes, ce qui lui permet d'obtenir des glycols et des alcools éthyléniques.

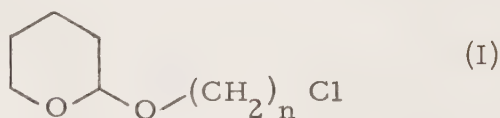
FEUGEAS (15) montre que les cétales halogénés du type dioxolanne sont susceptibles de donner des magnésiens dans le tétrahydrofur anhydre.

Le groupement hydroxyle de l'alcool, bloqué par le dihydropyranne, est régénéré par hydrolyse acide. On opère, soit en milieu hydroalcoolique (10, 11), soit dans le méthanol (14).

COPELIN (12) préconise le chauffage de l'acétal en présence d'acide minéral, on récupère ainsi l'alcool et le dihydropyranne avec un excellent rendement.

II - PARTIE THEORIQUE.

Les acétals halogénés réagissent sur le magnésium dans le tétrahydrofurane anhydre (12). Nous avons préparé les magnésiens des acétals chlorés du type (I) :



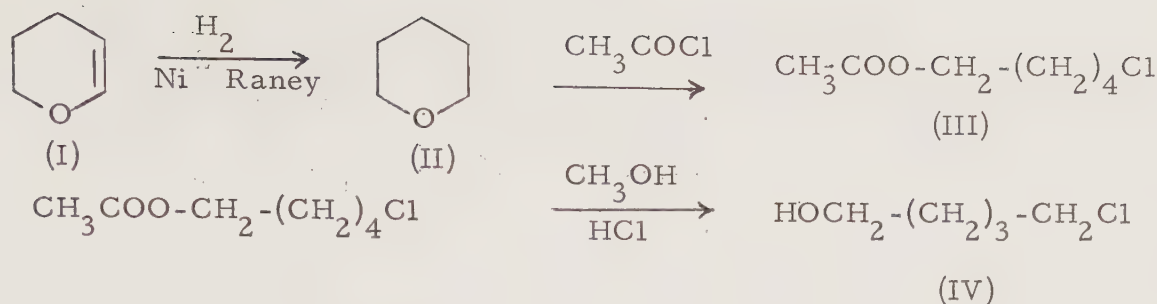
Avec $n = 2$, il n'y a pas d'attaque du magnésium ni dans l'éther, ni dans le tétrahydrofurane (THF). La substitution d'un groupement acétal en β d'un halogène, se traduit de la même façon que la substitution d'un groupement alcoyle. Les magnésiens des chloro-acétals ne se forment que pour $n \gg 3$.

Les chloroacétals, avec $n = 5$ et 6 , donnent des magnésiens dans le tétrahydrofurane, ils se sont révélés être des agents de synthèse très commodes pour la préparation d'alcools éthyléniques et de glycols-1, 6 et -1, 7 dont beaucoup n'étaient pas connus.

Matières premières .

- Chloro-1 pentanol-5

On prépare l'acétate du chloropentanol (III) par action du chlorure d'acétyle sur le tétrahydropyranne (II) suivant le procédé de CANON et coll. (16). Le tétrahydropyranne est obtenu par hydrogénation du dihydropyranne (17). L'alcoololyse de l'acétate chloré, selon le procédé de NORMANT et VOREUX (18) (19) conduit au chloro-1 pentanol-5 (IV) :



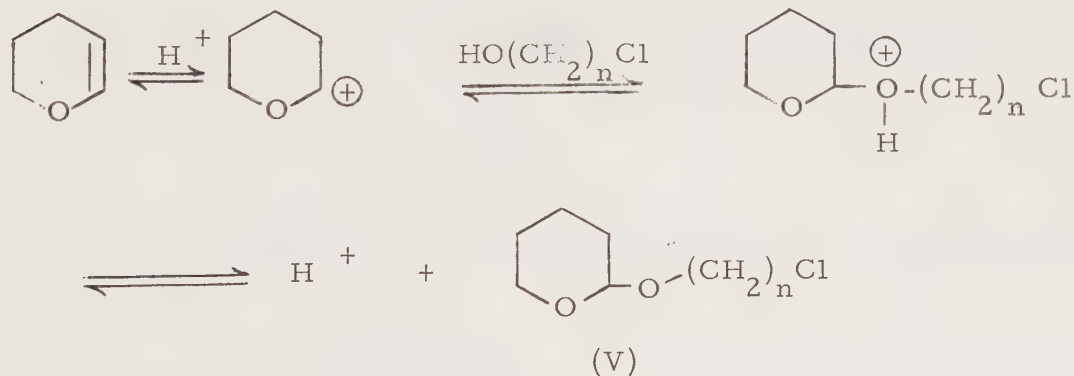
- Chloro-1 hexanol-6

Le chloro-1 hexanol-6 s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur l'hexaméthylèneglycol selon le procédé de BENNET et TURNER (20), modifié par COLEMAN et BYWATER (21) :



- Dérivés tétrahydropyranniques.

Les chlorhydrines $\text{Cl}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ se fixent facilement sur le dihydropyranne sans qu'il soit besoin d'ajouter de l'acide chlorhydrique; l'acidité des alcools halogénés étant suffisante pour catalyser la réaction (13). L'acétal (V) est obtenu avec un bon rendement à condition d'éviter un échauffement trop important du milieu réactionnel :

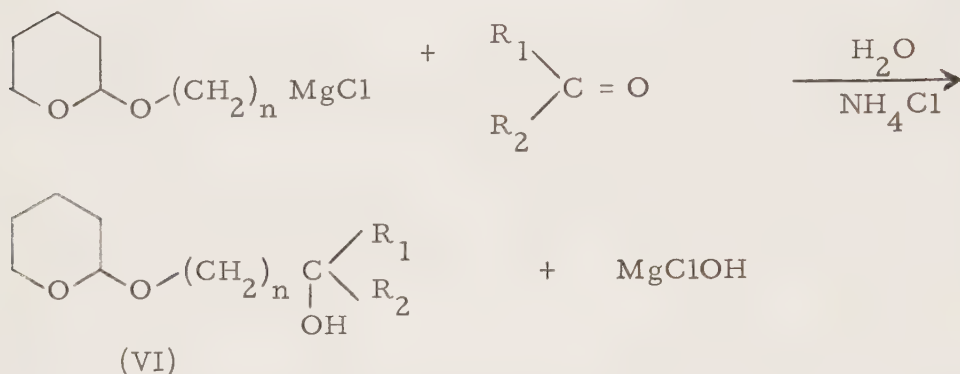


- Magnésiens des acétals chlorés -

Les chloroacétals (V) réagissent sur le magnésium dans le tétrahydrofurane anhydre. Nous avons préparé les magnésiens suivant la méthode décrite par CRISAN (13).

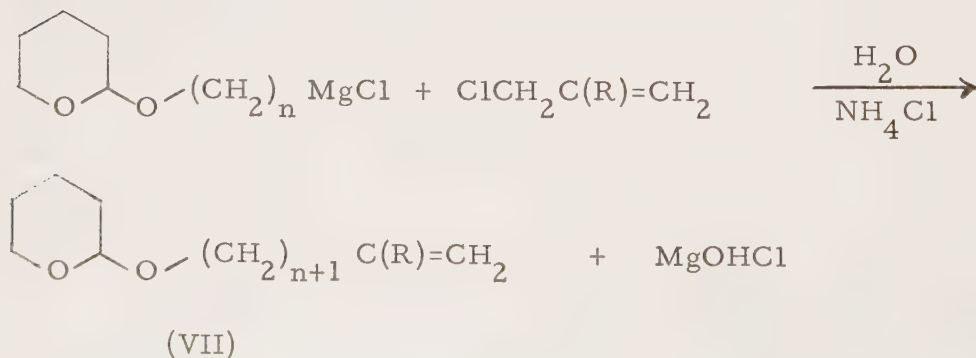
Nous amorçons la réaction en activant le magnésium par le bromure d'éthyle. Dès que la réaction démarre, nous ajoutons le dérivé halogéné dilué de son volume de tétrahydrofuranne. Il est parfois nécessaire de chauffer à la lampe dès la moitié de l'addition, la réaction n'étant pas assez exothermique pour se poursuivre seule.

L'organomagnésien mixte réagit sur le groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones pour donner des acétals-alcools (VI) :



Les acétals n'étant pas stables en milieu acide, nous hydrolysons sur glace - chlorure d'ammonium. La solution d'acétal-alcool dans le tétrahydrofuranne est soigneusement neutralisée. Les acétals (VI), dans ces conditions, sont des composés stables que l'on peut distiller sous vide sans décomposition.

Nous avons fait réagir les organomagnésiens sur les halogénures allyliques, en opérant en milieu plus dilué que dans le cas précédent et en ajoutant l'halogénure à la température ambiante :



Les acétals éthyléniques (VII) sont des huiles incolores, stables à la distillation.

Préparation des glycols et des alcools éthyléniques.

Les glycols primaires-secondaires sont obtenus par distillation des acétals-alcools sur acide phosphorique à la pression atmosphérique (12, 13).

Les acétals-alcools tertiaires sont distillés en présence d'acide phosphorique sous pression réduite. Nous obtenons les glycols primaires-tertiaires et assez peu de dérivés de déshydratation de ce même glycol.

Les méthodes de préparation des glycols-1, 6 et -1, 7 sont peu nombreuses. Par action des magnésiens précédents, nous avons un mode de préparation général qui nous permet d'obtenir des :

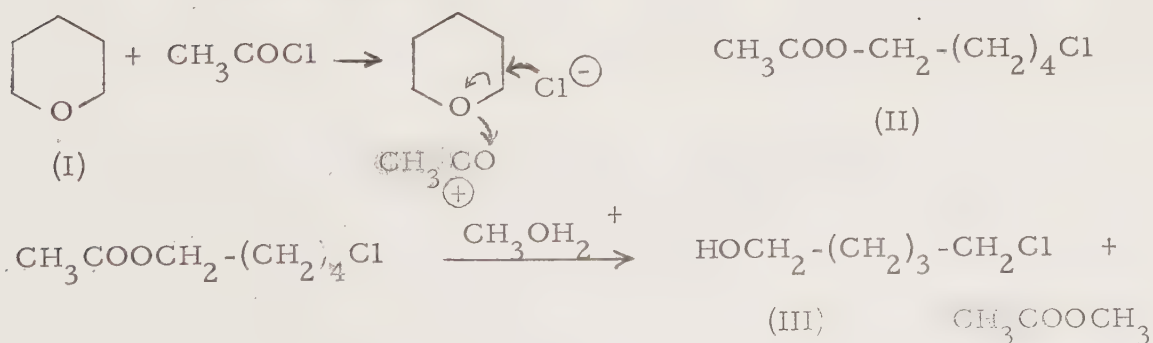
- glycols primaires-secondaires -1, 6 et -1, 7
- glycols primaires-tertiaires -1, 6 et -1, 7.

Les acétals éthyléniques (VII), traités par l'acide phosphorique libèrent les alcools éthyléniques -1, 7 et -1, 8.

III - PARTIE EXPERIMENTALE.

A - MATIERES PREMIERES

- Chloro-1 pentanol-5 :



Le tétrahydropyranne (I) est préparé par hydrogénation catalytique sur nickel Raney du dihydropyranne suivant (17) :

On chauffe à reflux le tétrahydropyranne (1,5 moles), additionné de chlorure d'acétyle fraîchement distillé (1,5 moles) en présence de chlorure de zinc. Après 2 h de chauffage, le mélange réactionnel est distillé. On obtient le chloroester (II) avec un rendement moyen de 86 % (16).

On alcoolise l'ester chloré (II) selon le mode opératoire décrit par NORMANT et VOREUX (19).



Liquide incolore dès après distillation, mais devenant rose par la suite ; $Eb_{13} = 93-95^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,452$.

En accord avec NORMANT et VOREUX (19) qui donnent :

$Eb_{13} = 96^{\circ}$; $n_D^{18} = 1,454$ et PATTISON et coll. (22) : $Eb_{11} = 91-92^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4512$.



Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on verse le dihydropyranne (1,1 moles) et ajoute par petites portions le chloropentanol (1 mole) de façon que la température ne dépasse pas 50° ; on laisse au repos pendant 4 h, neutralise par du carbonate de potassium, filtre et distille ; Rdt = 91 %

Liquide incolore, visqueux ; $Eb_5 = 108-110^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4596$; $d_4^{25} = 1,0432$; R.M. Calc. 54,33 ; Obs. 54,21.

Analyse	$C_{10}H_{19}O_2Cl$	: Calc. % :	C	58,11	H	9,20
		Tr.	:	58,10		9,16.

- Chloro-1 hexanol-6



Nous préparons le chlorohexanol selon la méthode de COLEMAN et BYWATER (21). Nous opérons dans un appareil à extraction continue liquide-liquide, suivant le mode opératoire décrit dans "Organic Syntheses" (23).



Liquide incolore à la distillation ; Rdt = 57 % ; $\text{Eb}_7 = 95-98^\circ$; $n_D^{25} = 1,4535$; en accord avec (21) (22).



Nous opérons dans les mêmes conditions que dans le cas de l'acétal précédent ; Rdt = 92 %.

Liquide incolore, visqueux ; $\text{Eb}_{10} = 133-135^\circ$; $d_4^{25} = 1,0312$; $n_D^{25} = 1,4600$; R.M. Calc. 58,87 ; Obs. 58,65.

Analyse $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{Cl}$:	Calc. % :	C	59,77	H	9,57
	Tr.	:	60,00		9,54.

B - REACTIONS MAGNESIENNES D'ADDITION

Dans toutes les réactions, nous avons utilisé le même mode opératoire :

Dans un ballon tricol de 500 cm³, muni d'une agitation, d'un réfrigérant surmonté d'une garde à chlorure de calcium, d'une boule à brome et d'un thermomètre, on place 0,3 atomegramme de magnésium en tournures fines (6,4 g) qu'on recouvre de tétrahydrofurane anhydre. On ajoute 2 cm³ de chloroacétal et chauffe avec une lampe de 60 w. Dans un tube à essai, on fait réagir 0,5 cm³ de bromure d'éthyle sur quelques copeaux de magnésium surmontés de 1 cm³ de tétrahydrofurane. Lorsque la réaction

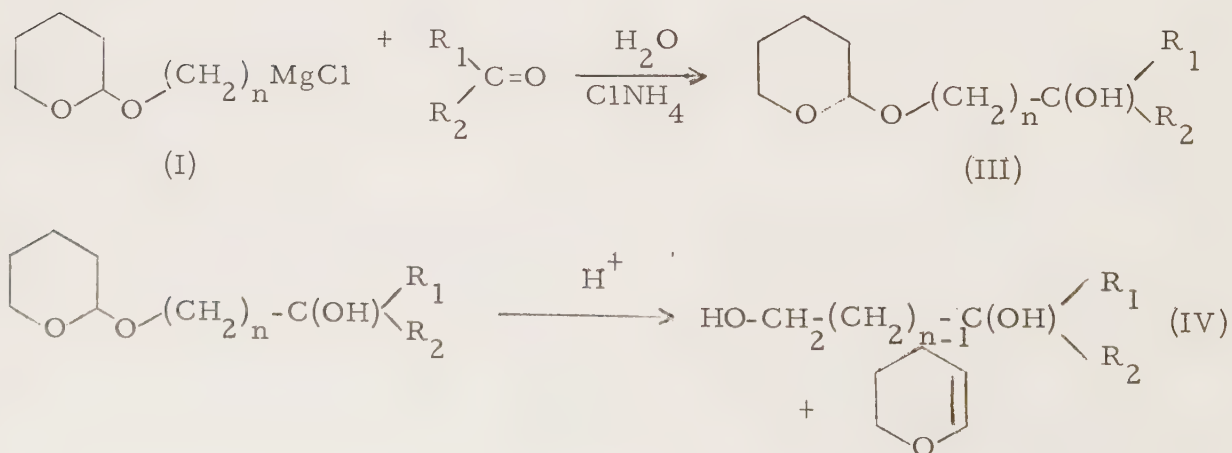
a démarré, on verse très rapidement le contenu du tube à essai dans le ballon. L'attaque du magnésium démarre immédiatement, ce que l'on vérifie en arrêtant le chauffage. On coule le tétrahydrofurane en évitant d'arrêter l'attaque (100 cm^3) et ajoute l'acétal chloré, étendu de 50 cm^3 de tétrahydrofurane, de façon à maintenir la réaction. On remet le chauffage lorsque l'attaque semble par trop se ralentir. On chauffe pendant 2 h à la lampe après l'addition du chloroacétal. Malgré cela, il reste souvent un peu de magnésium dans le fond du ballon.

C - CONDENSATION DES DERIVES CARBONYLES.

On refroidit le magnésien par un mélange glace-sel, on agite fortement et coule 0,27 mole de dérivé carbonyle dilué dans le tétrahydrofurane anhydre, de façon que la température oscille entre -5 et 0° . L'addition terminée, on chauffe à reflux durant 1 h et laisse revenir à la température ambiante. On hydrolyse par un mélange glace-chlorure d'ammonium. On décante la couche organique, extrait la couche aqueuse à l'éther (3 extractions de 50 cm^3) et sèche sur carbonate de potassium ; on termine à la manière habituelle.

D - REACTIONS D'ADDITION DES ACETALS CHLORES.

Tableau I



Nous avons obtenu les glycols (III) suivants :

- glycols-1,6 (n = 5) :



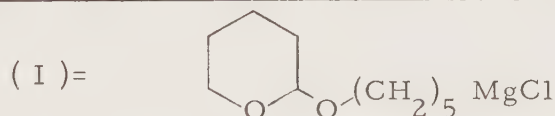
- glycols-1,7 (n = 6) :



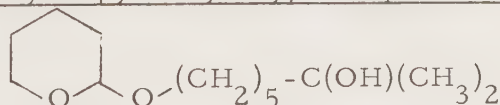
Glycols-1,6 (primaires-tertiaires)

Tableau n° II

Magnésien	Réactif	Rdt en acétal (II)	Glycol-1,6	Rdt %
(I)	$CH_3-CO-CH_3$	64 %	Méthyl-6 heptanediol-1,6	80
	$CH_3-CO-C_2H_5$	55 %	Méthyl-6 octanediol-1,6	81
	$CH_3-CO-C_3H_7$	55 %	Méthyl-6 nonanediol-1,6	86



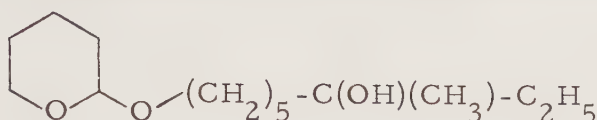
Méthyl-2 (α-tétrahydropyranyloxy)-7 heptanol-2 $C_{13}H_{26}O_3$.



Cet acétal est obtenu par condensation du magnésien (I) sur l'acétone .

Huile incolore, Rdt = 64 % ; $Eb_3 = 132-133^\circ$; $n_D^{25} = 1,4582$; $d_4^{25} = 0,9753$; R.M. Calc. 64,84 ; Obs. 64,35.

Méthyl-3 (α -tétrahydropyrannyloxy)-8 octanol-3 $C_{14}H_{28}O_3$.

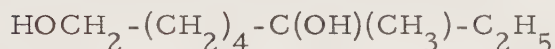


Cet acétal est obtenu par condensation du magnésien (I) sur la méthyléthylcétone ; Rdt = 55 %.

Huile incolore ; $Eb_5 = 145-147^\circ$; $n_D^{25} = 1,4615$; $d_4^{25} = 0,9722$;
R.M. Calc. 69,46 ; Obs. 69,07.

Analyse $C_{14}H_{28}O_3$:	Calc. % :	C	68,44	H	11,47
	Tr.	:	68,65		11,46.

Méthyl-6 octanediol-1,6 $C_9H_{20}O_2$.



Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 81 % ; $Eb_3 = 120-122^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4610$; $d_4^{25} = 0,9516$; R.M. Calc. 46,81 ; Obs. 46,25.

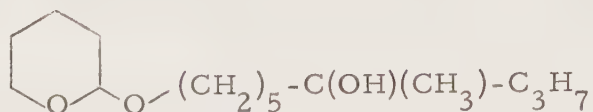
Analyse $C_9H_{20}O_2$:	Calc. % :	C	67,50	H	12,50
	Tr.	:	67,71		12,24.

Bibliographie - J. COLONGE, G. DESCOTES et G. POILANE (25)
donnent pour ce glycol : $Eb_1 = 107^\circ$; $n_D^{25} = 1,4560$.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs (éthanol) ; $F = 107^\circ$
(bain de mercure).

Analyse $C_{23}H_{24}O_{12}N_4$: Calc. % : N 10,21 ; Tr. % : 10,10.

Méthyl-4 (α -tétrahydropyrannyloxy)-9 nonanol-4 $C_{15}H_{30}O_3$.

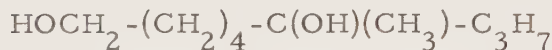


Obtenu par condensation du magnésien (I) sur la méthylpropyl-cétone ; Rdt = 55 %.

Huile incolore, $Eb_5 = 158-160^\circ$; $n_D^{25} = 1,4611$; $d_4^{25} = 0,9617$;
R.M. Calc. 74,08 ; Obs. 73,80.

Analyse $C_{15}H_{30}O_3$:	Calc. % :	C	69,71	H	11,70
	Tr.	:	69,05		11,70.

Méthyl-6 nonanediol-1,6 $C_{10}H_{22}O_2$.



Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 86 % ; $Eb_3 = 128-130^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4615$; $d_4^{25} = 0,9417$; R.M. Calc. 51,42 ; Obs. 50,83.

Analyse $C_{10}H_{22}O_2$:	Calc. % :	C	68,96	H	12,64
	Tr.	:	68,79		12,33.

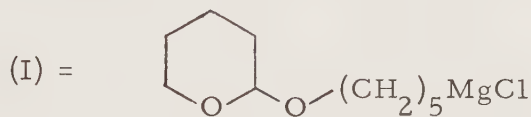
Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs (éthanol) ; F = 84°
(bain de mercure).

Analyse $C_{24}H_{26}O_{12}N_4$: Calc. % : N 9,95 ; Tr. % 9,84.

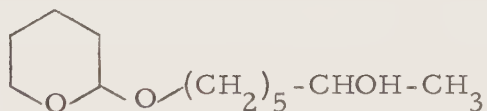
Glycols-1, 6 primaires-secondaires

Tableau N° III.

Magnésien	Réactif	Rdt en Acétal (III)	Glycols-1, 6	Rdt %
(I)	CH ₃ -CHO	71	Heptanediol-1, 6	88
	CH ₃ -CH ₂ -CHO	66	Octanediol-1, 6	88
	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CHO	66	Nonanediol-1, 6	89



(α-Tétrahydropyranyloxy)-7 heptanol-2 C₁₂H₂₄O₃.

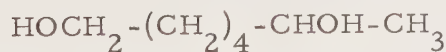


Composé obtenu par condensation du magnésien (I) sur l'éthanal.
Rdt = 71 %.

Huile incolore, Eb₅ = 141-142° ; n_D²⁵ = 1,4580 ; d₄²⁵ = 0,9870 ;
R. M. Calc. 59,99 ; Obs. 59,78.

Analyse C₁₂H₂₄O₃ : Calc. % : C 66,60 H 11,11
Tr. : 66,42 11,04.

Heptanediol-1, 6 C₇H₁₆O₂.



Les acétals-alcools secondaires sont coupés par distillation en présence de 1 % d'acide phosphorique à 85 %, à la pression atmosphérique. Nous n'observons pas de déshydratation du glycol comme dans le cas des acétals-alcools tertiaires.

Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 88 % ; Eb₃ = 112-114° ;
n_D²⁵ = 1,4532 ; d₄²⁵ = 0,9622 ; R.M. Calc. 37,57 ; Obs. 37,16.

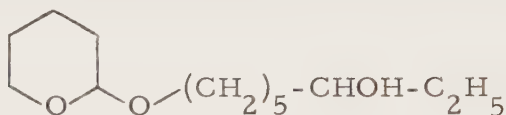
Analyse C₇H₁₆O₂ : Calc. % : C 63,59 H 12,12
Tr. : 64,05 12,19.

Bibliographie - Constantes en accord avec (24) et (26) : Eb₄ = 120° ;
n_D²⁵ = 1,451.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs, très fins (éthanol) ;
F = 106° (bain de mercure).

Analyse C₂₁H₂₀O₁₂N₄ : Calc. % : N 10,77 ; Tr. % : 10,88.

(α-Tétrahydropyranyloxy)-8 octanol-3 C₁₃H₂₆O₃.

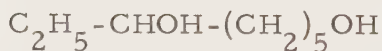


Composé obtenu en condensant le magnésien (I) sur le propanal ;
Rdt = 66 %.

Huile incolore, Eb₄ = 135-140° ; n_D²⁵ = 1,4597 ; d₄²⁵ = 0,9717 ;
R.M. Calc. 64,84 ; Obs. 64,90.

Analyse C₁₃H₂₆O₃ : Calc. % : C 67,75 H 11,38
Tr. : 67,64 11,56.

Octanediol-1,6 C₈H₁₈O₂.



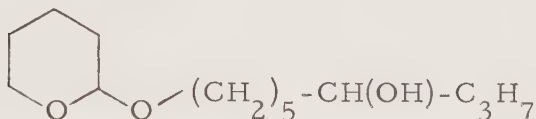
Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 88 % ; Eb₆ = 129-130° ;
n_D²⁵ = 1,4555 ; d₄²⁵ = 0,9540 ; R.M. Calc. 42,19 ; Obs. 41,59.

Analyse C₈H₁₈O₂ : Calc. % : C 65,75 H 12,43
Tr. : 65,37 12,23.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 99°
(bain de mercure).

Analyse $C_{22}H_{22}O_{12}N_4$: Calc. % : N 10,48 ; Tr. % : 10,31.

(α -Tétrahydropyrannyloxy)-9 nonanol-4 $C_{14}H_{28}O_3$.



Composé obtenu par condensation du magnésien (I) sur le butanal ; Rdt = 66 %.

Huile incolore, $Eb_{2,5} = 144-145^\circ$; $n_D^{25} = 1,4590$; $d_4^{25} = 0,9655$;
R.M. Calc. 69,41 ; Obs. 69,19.

Analyse $C_{14}H_{28}O_3$: Calc. % : C 68,81 H 11,55
Tr. : 68,97 11,37.

Nonanediol-1,6 $C_9H_{20}O_2$.

Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 89 % ; $Eb_3 = 131-132^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4540$; $d_4^{25} = 0,9405$; R.M. Calc. 46,80 ; Obs. 46,36

Analyse $C_9H_{20}O_2$: Calc. % : C 67,92 H 12,54
Tr. : 67,65 12,57.

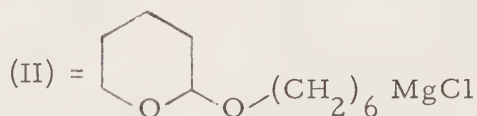
Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 97°
(bain de mercure).

Analyse $C_{23}H_{24}O_{12}N_4$: Calc. % : N 10,21 ; Tr. % : 10,25.

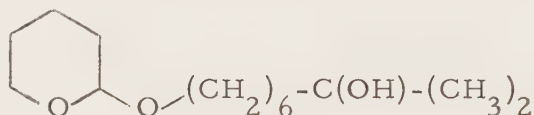
Glycols-1,7 primaires-tertiaires

Tableau N° IV.

Magnésien	Réactif	Rdt %	Glycols-1,7	Rdt %
		en acétal (III)		
(II)	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	59	Méthyl-7 octanediol-1,7	80
	$\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$	57	Méthyl-7 nonanediol-1,7	81
	$\text{CH}_3\text{-CO-C}_3\text{H}_7$	57	Méthyl-7 décanediol-1,7	80



Méthyl-2 (α -tétrahydropyranyloxy)-8 octanol-2 $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3$.

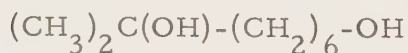


Cet acétal est obtenu par condensation du magnésien (II) sur l'acétone ; Rdt = 59 %.

Huile incolore, $\text{Eb}_4 = 147\text{-}151^\circ$; $n_D^{25} = 1,4591$; $d_4^{25} = 0,9697$;
R. M. Calc. 69,37 ; Obs. 68,90.

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_3$: Calc. % : C 68,79 H 11,54
Tr. : 68,96 11,57.

Méthyl-7 octanediol-1,7 $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}_2$.



Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 80 % ; $\text{Eb}_{3,5} = 123\text{-}124^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4571$; $d_4^{25} = 0,9375$; R. M. Calc. 46,81 ; Obs. 46,56.

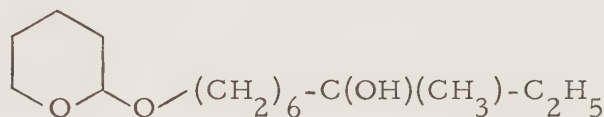
Analyse $C_9H_{20}O_2$: Calc. % : C 67,13 H 12,60
Tr. : 67,17 13,01.

Bibliographie - J. COLONGE et G. DESCOTES (27) donnent pour cet alcool : $Eb_2 = 110-112^\circ$.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = $88-89^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_{23}H_{24}O_{12}N_4$: Calc. % : N 10,41 ; Tr. % : 10,21.

Méthyl-3 (α -tétrahydropyranyloxy)-9 nonanol-3 $C_{15}H_{30}O_3$.

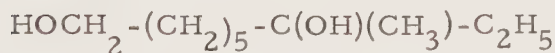


Cet acétal est obtenu par condensation du magnésien (II) sur la méthyléthylcétone ; Rdt = 57 %.

Huile incolore ; $Eb_4 = 157-158^\circ$; $n_D^{25} = 1,4611$; $d_4^{25} = 0,9610$; R.M. Calc. 74,08 ; Obs. 73,79.

Analyse $C_{15}H_{30}O_3$: Calc. % : C 69,71 H 11,20
Tr. : 69,40 11,94.

Méthyl-7 nonanediol-1,7 $C_{10}H_{22}O_2$.



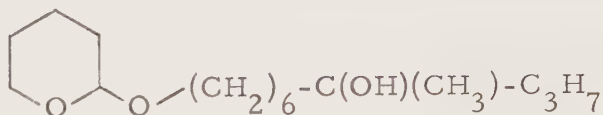
Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 81 % ; $Eb_{6,5} = 149-153^\circ$; $n_D^{25} = 1,4599$; $d_4^{25} = 0,9343$; R.M. Calc. 51,43 ; Obs. 50,99.

Analyse $C_{10}H_{22}O_2$: Calc. % : C 68,96 H 12,64
Tr. : 68,82 12,84.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 79° (bain de mercure).

Analyse $C_{24}H_{26}O_{12}N_4$: Calc. % : N 9,95 ; Tr. % : 9,95.

Méthyl-4 (α -tétrahydropyrannyloxy)-10 décanol-4 $C_{16}H_{32}O_3$.

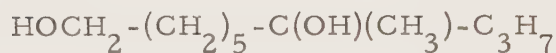


Composé obtenu par condensation du magnésien (II) sur la méthylpropylcétone ; Rdt = 57 %.

Huile incolore ; $Eb_4 = 165-170^\circ$; $n_D^{25} = 1,4612$; $d_4^{25} = 0,9528$;
R.M. Calc. 78,61 ; Obs. 78,46.

Analyse $C_{16}H_{32}O_3$	: Calc. % :	C	70,54	H	11,84
	Tr.	:	70,42		11,90.

Méthyl-7 décanediol-1,7 $C_{11}H_{24}O_2$.



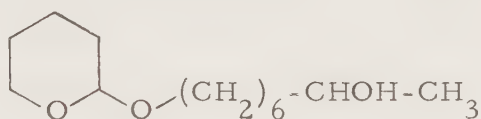
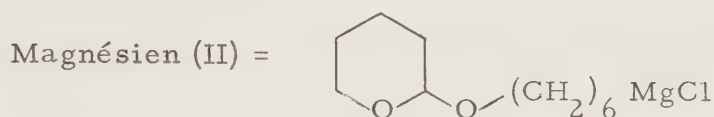
Liquide incolore , très visqueux ; Rdt = 81 % ; $Eb_4 = 133^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4605$; $d_4^{25} = 0,9290$; R.M. Calc. 55,06 ; Obs. 55,47.

Analyse $C_{11}H_{24}O_2$	: Calc. % :	C	70,16	H	12,84
	Tr.	:	69,98		12,96.

Glycols-1,7 primaires-secondaires

Tableau N° V .

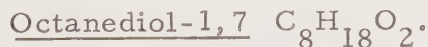
Réactifs	Rdt % en acétal (III)	Glycol primaire-secondaire	Rdt %
Ethanal	70	Octanediol-1,7	82
Propanal	63	Nonanediol-1,7	81
Butanal	62	Décanediol-1,7	82



Composé obtenu par condensation du magnésien (II) sur l'éthanal ; Rdt = 70 %.

Huile incolore , Eb₅ = 136-138° ; n_D²⁵ = 1,4582 ; d₄²⁵ = 0,9812 ; R. M. Calc. 64,84 ; Obs. 64,25.

Analyse C₁₃H₂₆O₃ : Calc. % : C 67,75 H 11,38
Tr. : 66,75 11,42.



Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 82 % ; Eb₁ = 110-111° ; n_D²⁵ = 1,4545 ; d₄²⁵ = 0,9443 ; R. M. Calc. 42,19 ; Obs. 41,80.

Analyse C₈H₁₈O₂ : Calc. % : C 66,39 H 12,41
Tr. : 65,78 12,36.

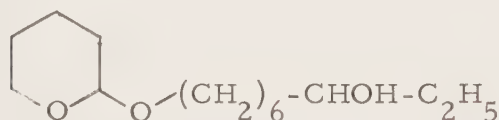
Bibliographie - HINZ et coll. (28) indiquent : $Eb_{13} = 146-147^\circ$, COLONGE et GIRANTET (29) donnent : $Eb_{3,5} = 146^\circ$; $n_D^{25} = 1,4555$; $d_4^{25} = 0,9417$, ce qui semble plus en accord avec nos propres constantes.

BEL'SKII, SHUIKIN et SHOSTAKOVSKII (30) indiquent : $Eb_8 = 135-136^\circ$; $n_D^{25} = 1,452$.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Cristaux blancs (éthanol) ; $F = 96^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_{22}H_{22}O_{12}N_4$: Calc. % : N 10,45 ; Tr. % : 10,44.

(α -Tétrahydropyrannyloxy)-9 nonanol-3 $C_{14}H_{28}O_3$.



Cet acétal a été préparé en condensant le magnésien (II) sur le propanal ; Rdt = 63 %.

Huile incolore, $Eb_6 = 158-160^\circ$; $n_D^{25} = 1,4598$; $d_4^{25} = 0,9736$; R.M. Calc. 69,37 ; Obs. 68,84.

Analyse $C_{14}H_{28}O_3$: Calc. % : C 68,79 H 11,54
Tr. : 67,94 11,67.

Nonanediol-1,7 $C_9H_{20}O_2$.



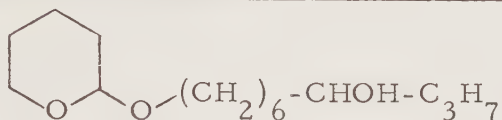
Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 81 % ; $Eb_4 = 133-135^\circ$; $n_D^{25} = 1,4558$; $d_4^{25} = 0,9441$; R.M. Calc. 46,81 ; Obs. 47,07.

Analyse $C_9H_{20}O_2$: Calc. % : C 67,45 H 12,54
Tr. : 66,54 12,20.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 86°
(bain de mercure).

Analyse $C_{23}H_{24}O_{12}N_4$: Calc. % : N 10,21 ; Tr. % : 10,19.

(α -Tétrahydropyrannyloxy)-10 décanol-4 $C_{15}H_{30}O_3$

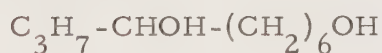


Cet acétal a été préparé par condensation du magnésien (II) sur le butanal ; Rdt = 62 %.

Huile incolore ; Eb₅ = 170-175° ; $n_D^{25} = 1,4590$; $d_4^{25} = 0,9539$;
R.M. Calc. 74,08 ; Obs. 74,06.

Analyse $C_{15}H_{30}O_3$: Calc. % : C 69,71 H 11,70
Tr. : 69,66 11,68.

Décanediol-1,7 $C_{10}H_{22}O_2$



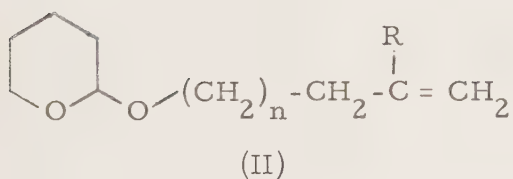
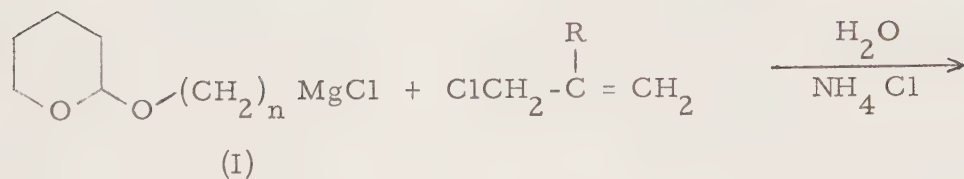
Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 82 % ; Eb₄ = 138° ; $n_D^{25} = 1,4563$;
 $d_4^{25} = 0,9290$; R.M. Calc. 51,43 ; Obs. 51,03.

Analyse $C_{10}H_{22}O_2$: Calc. % : C 68,96 H 12,64
Tr. : 68,63 12,41.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Poudre blanche (éthanol) ; F = 78°
(bain de mercure).

Analyse $C_{24}H_{26}O_{12}N_4$: Calc. % : N 9,95 ; Tr. % : 10,01.

E - CONDENSATION AVEC LES HALOGENURES ALLYLIQUES.

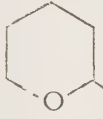


Nous préparons le magnésien (I) en suivant le mode opératoire déjà décrit. Nous ajoutons l'halogénure allylique dans le ballon contenant l'organomagnésien à la température ambiante. Après la fin de l'addition, nous chauffons durant 2 h à reflux et nous hydrolysons à la façon habituelle.

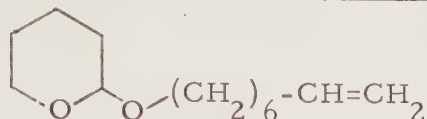
Par distillation, nous récupérons toujours un peu de produit de duplication. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous:

Alcools éthyléniques-1,7 et -1,8

Tableau N° VI

 $\text{O} - (\text{CH}_2)_n \text{MgCl}$	Réactifs	Rdt en acétal (III) %	Alcools éthyléniques	Rdt %
n = 5 (I a)	$\text{ClCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	60	Octène-7 ol-1	88
	$\text{ClCH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$	59	Méthyl-7 octène-7 ol-1	78
n = 6 (I b)	$\text{ClCH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	59	Nonène-8 ol-1	85
	$\text{ClCH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH}_2$	56	Méthyl-8 nonène-8 ol-1	75

(α -Tétrahydropyrannyloxy)-8 octène-1 $C_{13}H_{24}O_2$.



Cet acétal est obtenu par condensation du magnésien (Ia) sur le chlorure d'allyle ; Rdt = 60 %.

Huile incolore, $Eb_{12} = 130^\circ$; $n_D^{25} = 1,4525$; $d_4^{25} = 0,9340$;
R.M. Calc. 61,01 ; Obs. 61,36.

Analyse $C_{13}H_{24}O_2$: Calc. % : C 73,53 H 11,39
Tr. : 71,15 11,17.

Octène-7 ol-1 $C_8H_{16}O$.

Liquide incolore, mobile, d'odeur agréable ; Rdt = 88 % ;
 $Eb_{17} = 94-96^\circ$; $n_D^{25} = 1,4425$; $d_4^{25} = 0,8678$; R.M. Calc. 40,20 ;
Obs. 39,25.

Analyse $C_8H_{16}O$: Calc. % : C 74,74 H 12,57
Tr. : 74,59 12,70.

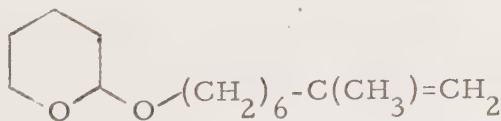
Bibliographie - LESPIAU (31) signale la préparation du dérivé bromé ;
COPE et HECHT.(57) l'isolent par chromatographie : $n_D^{25} = 1,442$.

Spectre I.R. - N° 1 page 106 .

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Aiguilles blanches (éthanol) ; F = 37°
(bain de mercure).

Analyse $C_{15}H_{18}N_2O_6$: Calc. % : N 8,67 ; Tr. % : 8,65.

Méthyl-2 (α -tétrahydropyrannyloxy)-8 octène-1 $C_{14}H_{26}O_2$.



Cet acétal est obtenu par condensation du magnésien (I a) sur le chlorure de méthallyle ; Rdt = 59 %.

Huile incolore ; $Eb_{12} = 138-139^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4560$; $d_4^{25} = 0,9210$;
R.M. Calc. 67,47 ; Obs. 66,76.

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc. % : C 74,26 H 11,58
Tr. : 72,91 11,44.

Méthyl-7 octène-7 ol-1 $C_9H_{18}O$.

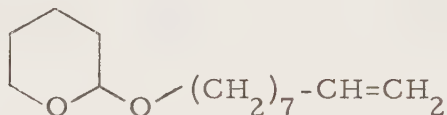
Liquide incolore, d'odeur fruitée ; Rdt = 78 % ; $Eb_{17} = 109-111^{\circ}$;
 $n_D^{25} = 1,4530$; $d_4^{25} = 0,8704$; R.M. Calc. 44,82 ; Obs. 44,16.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. % : C 76,01 H 12,75
Tr. : 75,85 12,73.

Spectre I.R. N° 2 page 106.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Il se forme une huile qui ne cristallise pas.

(α -Tétrahydropyrannyloxy)-9 nonène-1 $C_{14}H_{26}O_2$.



Cet acétal est obtenu par condensation du chlorure d'allyle sur le magnésien (I b) ; Rdt = 59 %.

Huile incolore ; $Eb_7 = 127-129^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4550$; $d_4^{25} = 0,9317$;
R.M. Calc. 67,47 ; Obs. 66,61.

Analyse $C_{14}H_{26}O_2$: Calc. % : C 74,26 H 11,58
Tr. : 72,92 11,44.

Nonène-8 ol-1 $C_9H_{18}O$.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; Rdt = 85 % ; $Eb_{13} = 103-104^{\circ}$;
 $n_D^{25} = 1,4460$; $d_4^{25} = 0,8685$; R.M. Calc. 44,82 ; Obs. 43,80.

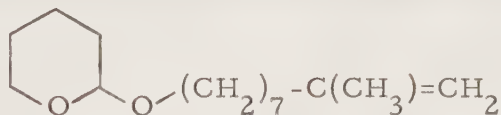
Analyse	$C_9H_{18}O$	: Calc. % :	C	75,99	H	12,55
		Tr.	:	76,11		12,76.

Bibliographie - Cet alcool a été préparé par GAUBERT, LINSTÉAD et RYDON (32) qui donnent : $E_b_{20} = 135^\circ$; $d_4^{25} = 0,8394$; $n_D^{25} = 1,4450$.

Ester bis-dinitro-3,5 benzoïque - Fines aiguilles blanches (éthanol) ;
F = 45° (bain de mercure).

Analyse $C_{16}H_{20}O_6N_2$: Calc. % : N 8,33 ; Tr. % : 8,38.

Méthyl-2 (α-tétrahydropyrannyloxy)-9 nonène-1 C₁₅H₂₈O₂.



Cet acétal est obtenu par condensation du magnésien (I b) sur le chlorure de méthallyle ; Rdt = 56 %.

Huile incolore, $E_b_6 = 135^\circ$; $n_D^{25} = 1,4570$; $d_4^{25} = 0,9132$;
R.M. Calc. 72,08 ; Obs. 71,70.

Analyse $C_{15}H_{28}O_2$: Calc.	%	:	C	74,94	H	11,24
Tr.		:		74,44		11,28.

Méthyl-8 nonène-8 ol-1 $C_{10}H_{20}O$.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; Rdt = 75 % ; Eb₁₅ = 113-116° ; n_D²⁵ = 1,4541 ; d₄²⁵ = 0,8703 ; R. M. Calc. 49,43 ; Obs. 48,61.

Analyse $C_{10}H_{20}O$	: Calc. %	: C	76,82	H	12,89
	Tr.	:	76,66		13,00.

Remarque - Les acétals éthyléniques que nous avons obtenus sont souillés de produit de duplication, ce qui explique que leur analyse ne soit pas très bonne. Nous n'avons pas cherché à les purifier car notre but était la préparation des alcools éthyléniques correspondants.

ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE.

Nous avons étudié, avec un spectrographe infracord PERKIN-ELMER, modèle 337, les alcools éthyléniques suivants :

Octène-7 ol-1 : Spectre N° 1 page 106 .

Méthyl-7 octène-7 ol-1 : Spectre N° 2 page 106 .

Sur ces spectres, apparaissent les bandes d'absorption caractéristiques :

<u>- du groupement alcool primaire</u>	<u>N° 1</u>	<u>N° 2</u>
vibrations de valence - OH	3350 cm ⁻¹	3355 cm ⁻¹
vibrations de valence C-O	1050 cm ⁻¹	1055 cm ⁻¹
vibrations de déformation hors du plan	730 cm ⁻¹	730 cm ⁻¹
 <u>- du groupement CH₂ = C</u>		
Vibrations de valence C=C	1640 cm ⁻¹	1645 cm ⁻¹
vibrations de déformation des -CH ₂ dans le plan	1410 cm ⁻¹	1420 cm ⁻¹
vibrations de déformation de -CH hors du plan dans CHR ₁ = CH ₂	(995 cm ⁻¹ (910 cm ⁻¹	
vibrations de déformation de -CH hors du plan dans CR ₁ R ₂ = CH ₂		895 cm ⁻¹

CHAPITRE II.

DESHYDRATATION DES GLYCOLS PRIMAIRES-TERTIAIRES.

I - PARTIE THEORIQUE.

La déshydratation des glycols primaires-tertiaires est très facile à réaliser. FRANCKE et KOHN (33) ont montré que ces glycols sont déjà partiellement déshydratés par distillation à la pression atmosphérique.

Les procédés pour réaliser cette déshydratation reposent le plus souvent sur un chauffage du glycol en présence d'un acide minéral ou organique.

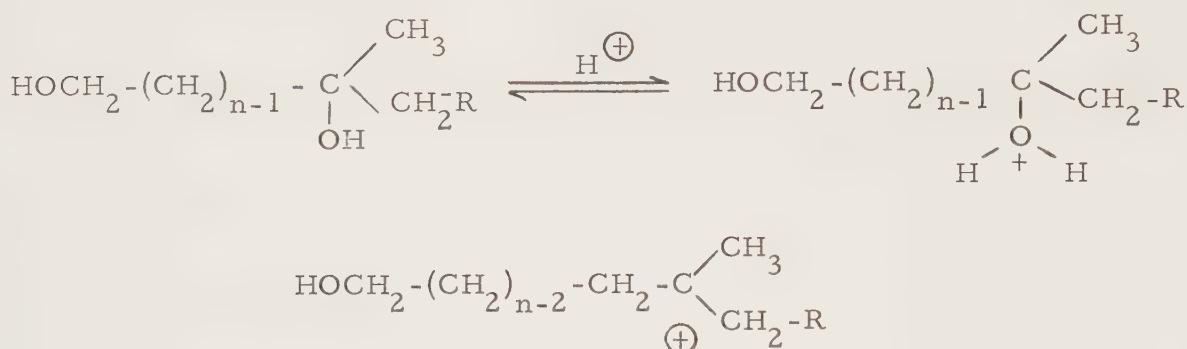
Nous avons utilisé la distillation sur acide phosphorique à 85 %. Ce procédé est celui qui donne le meilleur rendement dans le cas des glycols-1,5 (13).

Nous avons déshydraté les glycols-primaires-tertiaires saturés -1,6 et 1,7, préparés dans le chapitre précédent.

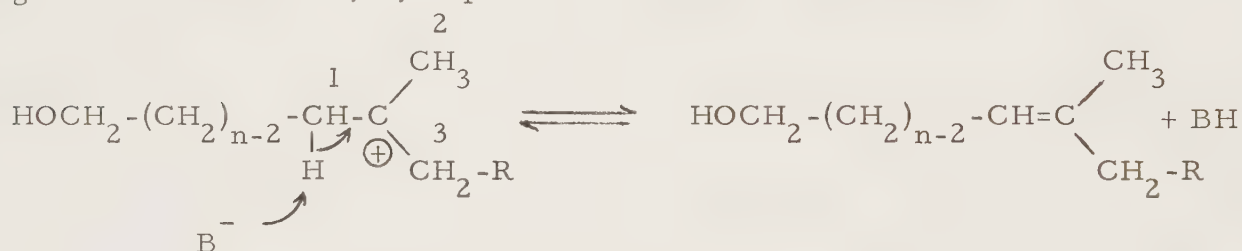


Dans le cas le plus général $R \neq H$, nous obtenons trois alcools éthyléniques en proportions variables.

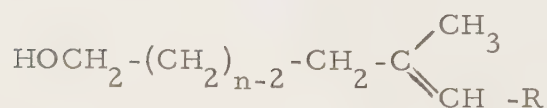
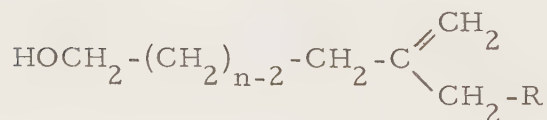
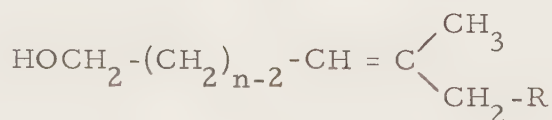
Dans un premier temps, nous avons arrachement de l'hydroxyle et formation d'un carbocation :



Puis, l'attaque nucléophile de B^- peut se produire sur les hydrogènes des carbones 1, 2, 3 qui sont facilement accessibles :



Nous obtenons un mélange de trois alcools éthyléniques dont les proportions sont influencées par l'encombrement stérique des trois groupes :



RESULTATS -

Nous avons obtenu le mélange d'alcools éthyléniques avec un rendement moyen de 80 %. Le mélange distille sur 3 à 4°, nous n'avons pas cherché à isoler chacun des alcools.

Une analyse en chromatographie en phase vapeur (carbowax 20 M) révèle :

a) dans le cas où $R = H$: deux pics dont l'un est beaucoup plus étendu que l'autre ;

b) dans les autres cas : trois pics, d'ailleurs assez difficiles à séparer.

Par spectrographie infrarouge, nous observons les mêmes résultats : présence d'une bande d'absorption pour $CH_2 = C<$ et pour $>C = C<$

PARTIE EXPERIMENTALE -

Le même procédé a été utilisé pour tous les glycols.

Dans un ballon surmonté d'une colonne vigreux, on introduit le glycol avec 10 % en poids d'acide phosphorique à 60° Bé. On chauffe progressivement au bain de sable, de façon à avoir une distillation très lente (durée 3 h. pour 0,1 mole.) et termine en établissant une pression de 150 mm de mercure, cela n'empêche pas une légère résinification dans le ballon.

On reprend le distillat avec de l'éther et sèche sur carbonate de potassium.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant.

Alcools éthyléniques	Eb mmHg	n_D^{25}	d_4^{25}	Rdt %
Méthyl-6 heptène-5 (6) ol-1	92-95°/12	1,4510	0,8603	79
Méthyl-6 octène-5 (6) ol-1	102-104°/13	1,4532	0,8640	81
Méthyl-6 nonène-5 (6) ol-1	111-115°/13	1,4542	0,8681	83
Méthyl-7 octène-6 (7) ol-1	109-111°/16	1,4521	0,8644	79
Méthyl-7 nonène-6 (7) ol-1	120-124°/18	1,4551	0,8614	80
Méthyl-7 décène-6 (7) ol-1	124-126°/15	1,4453	0,8790	78

Pour chacun des alcools, nous avons les deux ou trois possibilités, nous ne donnerons que l'une des formules étant entendu qu'il s'agit d'un mélange contenant les trois alcools éthyléniques.

Méthyl-6 heptène-5 (6) ol-1 $C_8H_{16}O$.



Liquide incolore, d'odeur agréable ; Rdt = 79 % ; $Eb_{12} = 92-95^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4510$; $d_4^{25} = 0,8603$; R. M. Calc. 40,20 ; Obs. 40,07.

Analyse $C_8H_{16}O$: Calc. % : C 74,94 H 12,57
 Tr. : 75,05 12,43.

Bibliographie - POILANE (24) donne pour le méthyl-6 heptène-5 ol-1 :
 $Eb_{16} = 94-95^\circ$; $n_D^{20} = 1,4510$; $d_4^{20} = 0,8560$.

Spectre I.R. - N° 3 page 106 .

Nota - Tous ces alcools éthyléniques ne donnent pas de dérivés cristallisés. Les dinitro-3,5 benzoates sont des huiles visqueuses.

Méthyl-6 octène-5 (6) ol-1 $C_9H_{18}O$.



Liquide incolore, d'odeur agréable ; Rdt = 81 % ; $Eb_{13} = 102-104^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4532$; $d_4^{25} = 0,8640$; R. M. Calc. 44,82 ; Obs. 44,54.

Analyse $C_9H_{18}O$	: Calc. % :	C	76,01	H	12,75
	Tr.	:	75,80		12,30.

Méthyl-6 nonène-5 (6) ol-1 $C_{10}H_{20}O$.

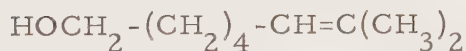


Obtenu par déshydratation du méthyl-6 nonanediol-1, 6 ; Rdt = 83 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; $Eb_{13} = 111-115^\circ$; $n_D^{25} =$
 $1,4542$; $d_4^{25} = 0,8681$; R. M. Calc. 49,43 ; Obs. 48,76.

Analyse $C_{10}H_{20}O$	: Calc. % :	C	76,84	H	12,90
	Tr.	:	76,89		13,01.

Méthyl-7 octène-6 (7) ol-1 $C_9H_{18}O$



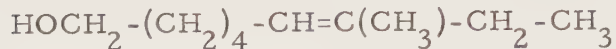
Obtenu par déshydratation du méthyl-7 octanediol-1, 7 ; Rdt = 79 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; $Eb_{16} = 109-111^\circ$; $n_D^{25} =$
 $1,4521$; $d_4^{25} = 0,8644$; R. M. Calc. 44,82 ; Obs. 44,38.

Analyse $C_9H_{18}O$	: Calc. % :	C	76,01	H	12,75
	Tr.	:	75,81		12,79.

Bibliographie - COLONGE et DESCOTES (27) donnent pour le méthyl-7
octène-6 ol-1 : $Eb_{15} = 105-107^\circ$; $n_D^{25} = 1,4491$; $d_4^{25} = 0,854$.

Méthyl-7 nonène-6 (7) ol-1 $C_{10}H_{20}O$.

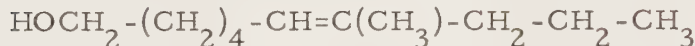


Obtenu par déshydratation du méthyl-7 nonanediol-1,7 ; Rdt = 80 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; $Eb_{18} = 120-124^\circ$; $n_D^{25} = 1,4551$;
 $d_4^{25} = 0,8614$; R.M. Calc. 49,44 ; Obs. 49,14.

Analyse $C_{10}H_{20}O$:	Calc. % :	C	76,84	H	12,90
	Tr.	:	76,33		13,15.

Méthyl-7 décène-6 (7) ol-1 $C_{11}H_{22}O$.



Obtenu par déshydratation du méthyl-7 décanediol-1,7 ; Rdt = 78 %.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; $Eb_{15} = 124-126^\circ$; $n_D^{25} = 1,4553$;
 $d_4^{25} = 0,8790$; R.M. Calc. 54,05 ; Obs. 53,88.

Analyse $C_{11}H_{22}O$:	Calc. % :	C	77,15	H	13,02
	Tr.	:	76,92		12,91.

ETUDE SPECTRALE INFRAROUGE.

Réalisée sur appareil PERKIN-ELMER, Infracord, modèle 337.

Nous avons étudié les spectres infrarouges des :

- | | | |
|-------------------------------|-------------------|-------|
| - Méthyl-6 heptène-5 (6) ol-1 | Spectre N° 3 page | 106 . |
| - Méthyl-6 octène-5 (6) ol-1 | Spectre N° 4 page | 108 . |

Sur ces spectres apparaissent les bandes caractéristiques :

- du groupement alcool primaire :

	<u>N° 3</u>	<u>N° 4</u>
vibrations de valence OH	3350 cm^{-1}	3355 cm^{-1}
vibrations de valence CO	1070 cm^{-1}	1070 cm^{-1}

- de la liaison éthylénique :

vibration de valence -C=C-		
dans $=\text{CH}_2$:	1640 cm^{-1}	1635 cm^{-1}
dans $\text{CR}_1\text{R}_2 = \text{CHR}_3$:	1660 cm^{-1}	1660 cm^{-1}
vibration de déformation de -CH		
dans le plan pour $\text{CR}_1\text{R}_2 = \text{CHR}_3$	1370 cm^{-1}	1370 cm^{-1}
vibration de déformation de -CH		
hors du plan dans $=\text{CH}_2$:	885 cm^{-1}	885 cm^{-1}
dans $\text{CR}_1\text{R}_2 = \text{CHR}_3$	815 cm^{-1}	820 cm^{-1}

CHAPITRE III .

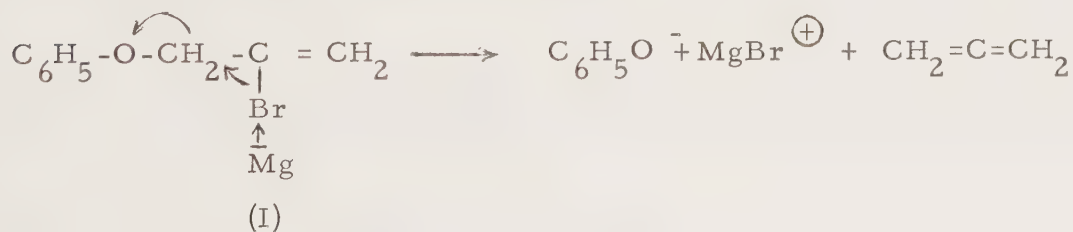
FORMATION DE COMPOSES ORGANOMAGNESIENS A PARTIR D'ACETALS BROMES VINyliQUES.

I - BIBLIOGRAPHIE

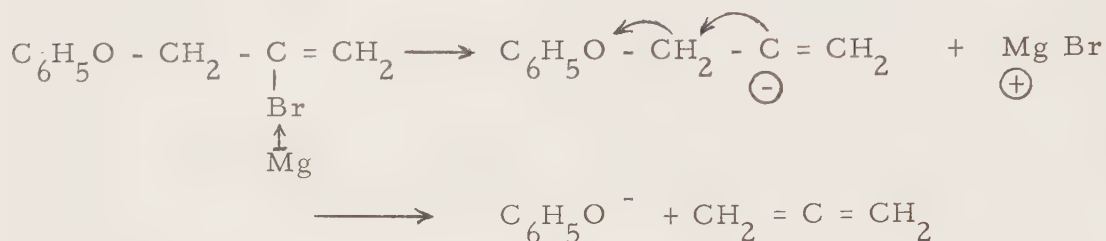
Les magnésiens vinyliques sont devenus des réactifs courants en chimie organique depuis les premiers travaux de NORMANT (34).

L'action des magnésiens sur les éthers-oxydes vinyliques halogénés de la forme $\text{RO}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}=\text{CHX}$ par contre, n'a pas fait l'objet de nombreux travaux.

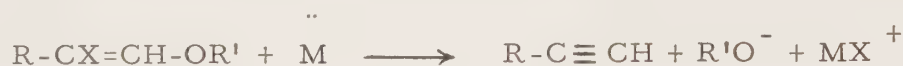
FICINI, SARRADE-LOUCHEUR et NORMANT (35), par action du phénoxy-1 bromo-2 propène-2 sur le magnésium, obtiennent une réaction d'élimination avec dégagement d'allène :



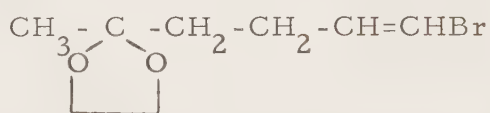
On admet que l'élimination se fait par un mécanisme concerté E_2 (I), ou par formation d'un carbanion intermédiaire comme dans le cas des éthers saturés :



Par action d'éthers vinyliques halogénés sur le magnésium, il y a formation du carbure acétylénique correspondant (36) (37) (38) :

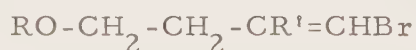


Les cétyls halogénés vinyliques de la forme :



réagissent normalement sur le magnésium (15).

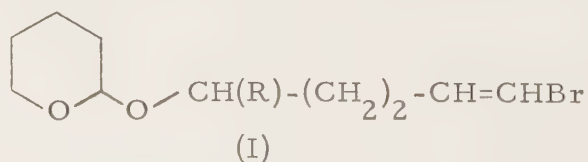
Par action d'éthers-oxydes γ -éthyléniques δ -halogénés :



sur le magnésium, CAUBERE (39) obtient les organomagnésiens correspondants. Ces magnésiens réagissent normalement sur le groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones pour donner des alcools éthyléniques éthers-oxydes.

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes proposés d'obtenir les magnésiens des acétals vinyliques bromés (I) avec

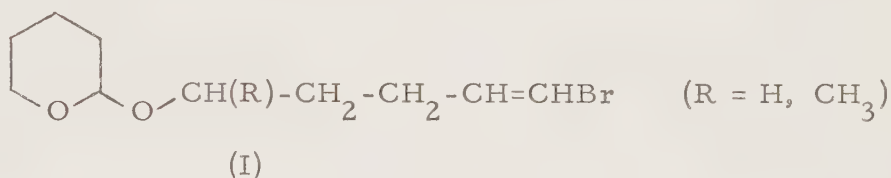
R = H ou CH_3



II - PARTIE THEORIQUE.

Les acétals δ -éthyléniques ϵ -chlorés ne réagissent pas sur le magnésium dans le tétrahydrofurane anhydre. Les dérivés bromés correspondants attaquent le magnésium et donnent des organomagnésiens. Ceux-ci réagissent sur le groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones, ainsi que sur les dérivés halogénés allyliques pour donner une réaction normale.

Nous avons préparé les organomagnésiens des acétals (I), obtenus en condensant le bromo-1 pentène-1 ol-5 et le bromo-1 hexène-1 ol-5 sur le dihydropyranne :



Dibromo-1,3 propène

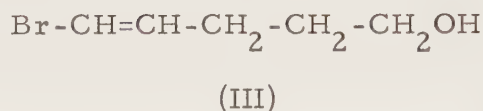
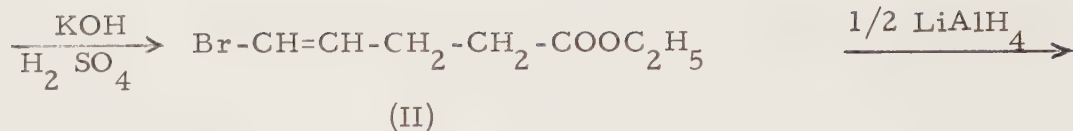
Les alcools bromés vinyliques sont synthétisés à partir du dibromo-1,3 propène. On connaît plusieurs procédés de préparation de ce dibromure : action du tribromure de phosphore sur l'acroléine (40), action du N-bromosuccinimide sur le bromo-1 propène, préparé suivant HATCH et HARWELL (41), déshydratation par l'oxychlorure de phosphore de la dibromhydrine de la glycérine (42), obtenue par action du brome en présence de phosphore rouge sur la glycérine (43) (44).

Nous avons utilisé ce dernier procédé bien qu'il présente l'inconvénient de demander une manipulation de quantités très importantes de brome, car il fait appel à des matières premières particulièrement accessibles.

Bromo-1 pentène-1 ol-5.

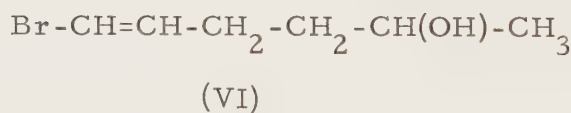
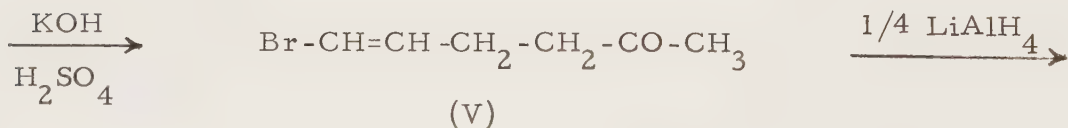
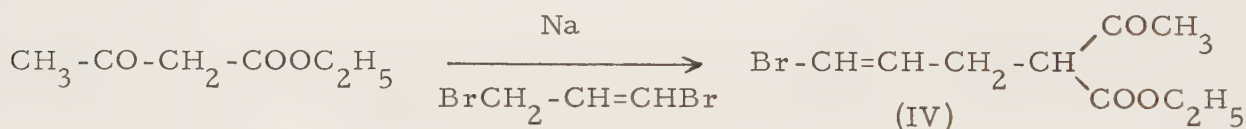
Par action du dibromo-1,3 propène sur le malonate d'éthyle sodé, nous obtenons le diester (I), celui-ci est décarboxylé en mono-ester (II) ; ce monoester (II) est réduit par l'hydruure double de lithium et d'aluminium en alcool (III) :





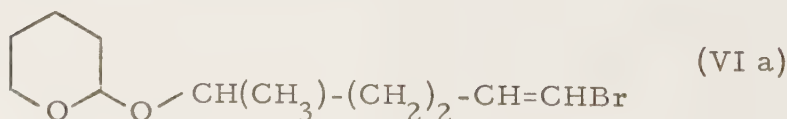
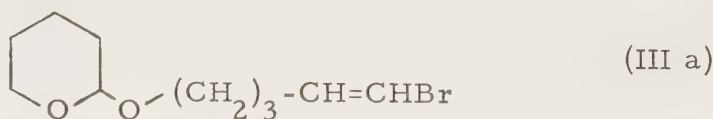
Bromo-1 hexène-1 ol-5

Par action du dibromo-1,3 propène sur l'acétylacétate d'éthyle sodé, nous obtenons le céto-ester (IV) que nous transformons en cétone éthylénique (V), selon (45) et nous réduisons cette cétone (V) en alcool (VI) par l'hydruce double de lithium et d'aluminium :



Acétals δ-éthyléniques ε-bromés.

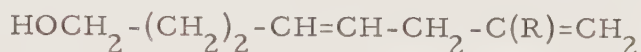
Les alcools (III) et (VI) réagissent sur le dihydropyranne par simple addition, sans que l'on ait besoin d'acidifier, pour donner les acétals (III a) et (VI a) :



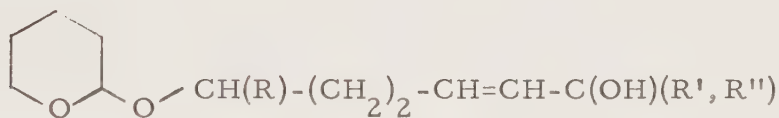
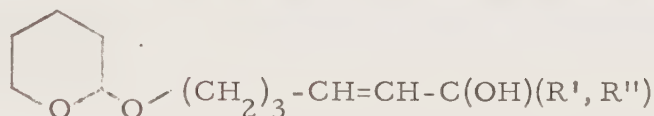
Préparation des magnésiens

Les magnésiens sont préparés dans les mêmes conditions que précédemment. Dans le cas des acétals bromés vinyliques, nous maintenons le chauffage dès le début de la réaction.

Les organomagnésiens obtenus réagissent sur les dérivés chlorés allyliques pour donner, après coupure de l'acétal intermédiaire, les alcools diéthyléniques correspondants :



Les organomagnésiens vinyliques réagissent sur le groupement carbonyle des aldéhydes et des cétones pour donner les acétals correspondants :



RESULTATS

A - Les magnésiens (III a) et (VI a) réagissent sur les chlorures d'allyle et de méthallyle pour donner les acétals diéthyléniques qui, par coupure par l'acide phosphorique à 60° Bé, donnent les alcools diéthyléniques :



avec $\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$ et $\text{R}'' = \text{H}, \text{CH}_3$.

La chromatographie en phase vapeur (Carbowax 20 M - appareil F. et M.), montre deux pics très mal séparés, ce qui indique la présence de deux isomères .

La spectrographie infrarouge (appareil Perkin-Elmer, modèle 337), montre les bandes d'absorption d'isomères cis et trans.

Nous avons essayé de doser le pourcentage de chacun des isomères par résonance magnétique nucléaire. La méthode n'a pas donné les résultats escomptés : les protons éthyléniques forment un amas dans lequel il est difficile de déterminer les constantes de couplage respectives des deux isomères.

Certains de ces alcools diéthyléniques sont des isomères de position du géraniol et du linalol ; ils possèdent une odeur agréable verte et rosée.

B - Par coupure des acétals obtenus par action des magnésiens (III a) et (VI a) sur les aldéhydes et les cétones, nous n'avons jamais pu isoler le glycol éthylénique pur :



Il y a toujours un début de déshydratation, aussi n'avons-nous pas cherché à isoler le glycol. Nous avons déshydraté l'acétal par distillation sur acide phosphorique.

Dans tous les cas , nous avons obtenu un produit dont le point d'ébullition est inférieur à celui de l'alcool diéthylénique correspondant .

Le spectre infrarouge montre la disparition de la bande du groupement hydroxyle et la présence d'une bande éther-oxyde cyclique.

On sait depuis WALLACH (46) que les alcools γ -éthyléniques s'isomérisent facilement en époxydes-1,4 et -1,5 suivant la structure de l'alcool quand on les traite par l'acide sulfurique dilué. On admet qu'il y a formation intermédiaire du glycol, RUPPE et SCHLOCHOFF (47) ont réussi à isoler ce glycol intermédiaire .

De nombreux auteurs ont réalisé la cyclisation des alcools γ -éthyléniques par action de l'acide sulfurique ; signalons quelques travaux : PAUL et NORMANT (48), par cyclisation du pentène-4 ol-1 , obtiennent le méthyltétrahydrofuranne ; PAUL et RIOBE (49), par distillation avec 12 % d'acide sulfurique, obtiennent le pentyltétrahydrofuranne à partir du nonène-4 ol-1 ; COLONGE et LAGIER (50) préparent le diméthyl-2,5

tétrahydrofuranne par cyclisation de l'hexène-5 ol-2.

Par action de l'acide sulfurique, en solution aqueuse, FAVORSKAYA et RYSKOVA (51) cyclodéshydratent des glycols-1,4 en tétrahydrofurannes; de même par distillation sur acide phosphorique, CRISAN (13) obtient des tétrahydropyrannes à partir de glycols-1,5 .

En traitant par l'acide polyphosphorique les alcools γ -éthyléniques, BRUNIE (52) constate qu'ils s'isomérisent en cétones saturées et propose un mécanisme réactionnel.

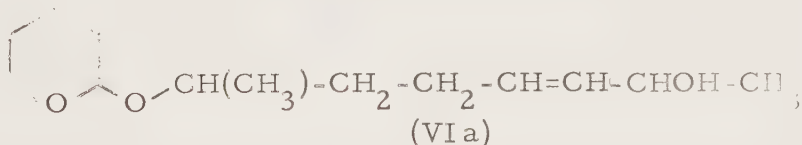
Nous n'avons pas traité nos alcools de façon aussi énergique, aussi n'avons-nous pas constaté cette isomérisation.

Structure des époxydes.

Nos dérivés n'étant pas connus dans la littérature, nous sommes passés en série saturée. Par hydrogénation catalytique (53), nous obtenons un alcoyltétrahydrofuranne ; les constantes sont en bon accord avec la littérature.

1 - Le spectre de R. M. N. confirme la structure tétrahydrofurannique. La double liaison qui subsiste après fermeture du cycle se trouve déplacée, nous avons la terminaison $=CH-C_2H_5$ (apparition d'un triplet à 0,9 PPM).

2 - De plus, lorsque nous déshydratons les acétals (VI a) :



le spectre de R. M. N. montre un dédoublement du doublet du $-CH_3$ (1,13 PPM, déplacement 6 cps).

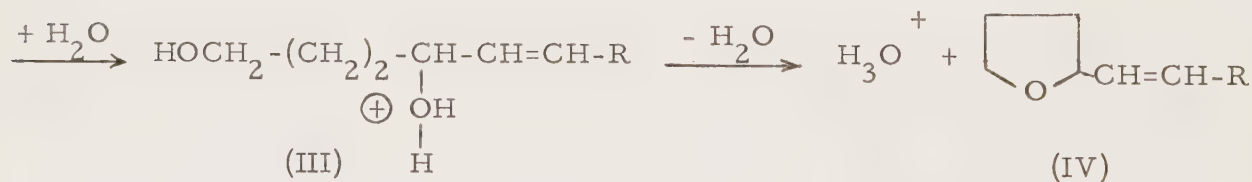
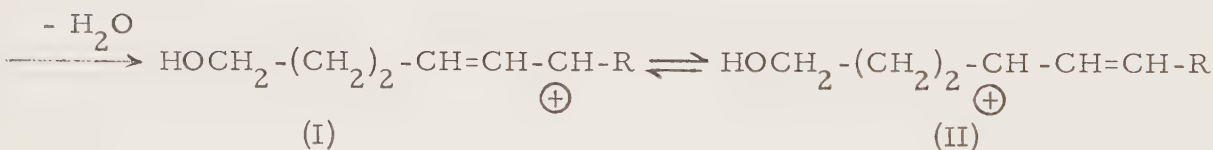
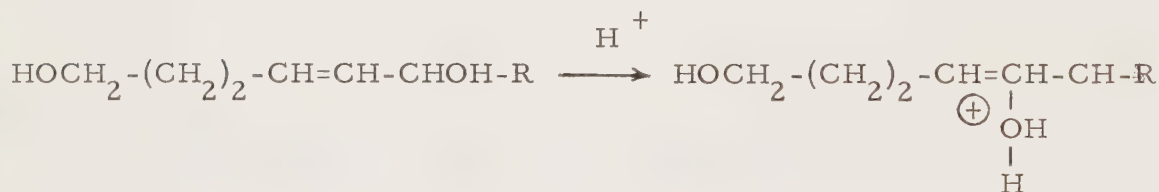
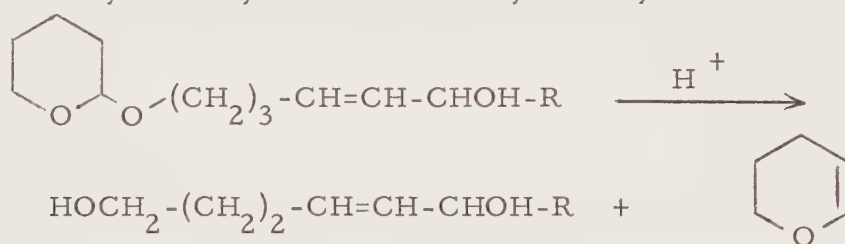
A partir de ces renseignements, nous pouvons émettre une hypothèse sur le mécanisme de la cyclisation et sur la structure des alcényl-2 tétrahydrofurannes.

Mécanisme

Par coupure des acétals diéthyléniques, nous n'avons pas observé la formation d'alcényl-2 tétrahydrofurannes en opérant dans les mêmes conditions que pour la coupure des acétals-alcools éthyléniques.

Ceci montre l'influence du groupement hydroxyle situé en α de la liaison éthylénique dans le mécanisme de la cyclisation.

En un premier temps, il y aurait coupure de l'acétal et déshydratation du glycol éthylénique pour donner le carbocation(I) en équilibre avec (II), puis attaque nucléophile sur ce nouveau carbocation (II), pour donner (III) qui se cyclodéshydrate en l'alcényltétrahydrofuranne (IV) :

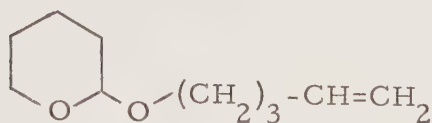


Structure

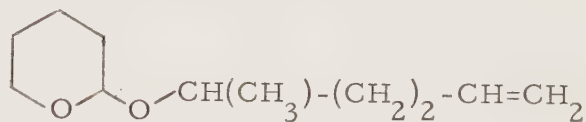
Le dédoublement du doublet du groupe méthyle dans les alcoyl-tétrahydrofurannes est dû à une isomérie cis-trans par rapport au cycle tétrahydrofurannique.

C - En tête de distillation, nous avons identifié 1'(α -tétrahydropyrannyloxy)-5 pentène-1 (I) et 1'(α -tétrahydropyrannyloxy)-5 hexène-1 (II).

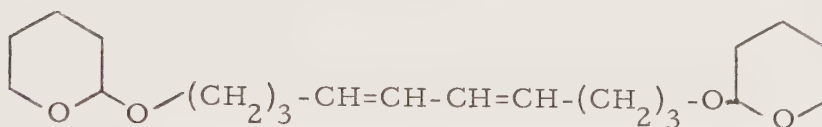
Dans le résidu de distillation des acétals, nous avons isolé le di-(α -tétrahydropyrannyloxy)-1, 10 décadiène-4, 6 (III) et le di-(α -tétrahydropyrannyloxy)-2, 11 dodécadiène-5, 7 (IV) :



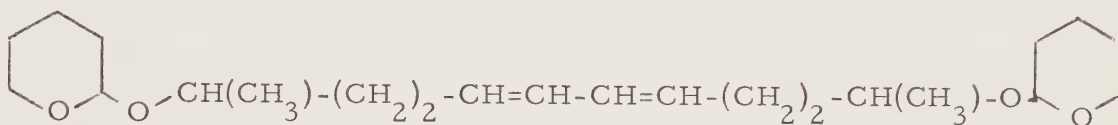
(I)



(II)



(III)



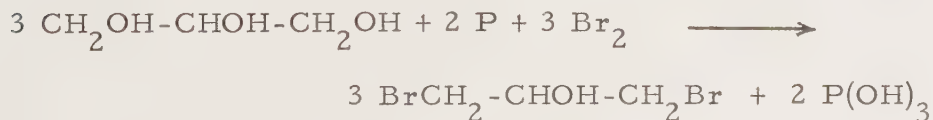
(IV)

III - PARTIE EXPERIMENTALE.

A - PREPARATION DU BROMO-1 PENTENE-1 OL-5.

a) Dibromo-1, 3 propène

On prépare la dibromhydrine de la glycérine suivant le mode opératoire décrit dans "Organic Syntheses" (44).



Le rendement moyen de l'opération est de 50 %. Nous déshydratons cette dibromhydrine par action de l'oxychlorure de phosphore (42) :



Dans un ballon de 2 litres, muni d'une gaine thermométrique et d'un réfrigérant relié à un flacon contenant une solution de soude, puis à l'extérieur, on verse la dibromhydrine (1400g) et l'oxychlorure de phosphore (700 g).

Nous chauffons le ballon durant 4 h au bain-marie et pendant 8 h au bain de sable à 140°. Pendant le chauffage, nous avons un dégagement abondant d'acide bromhydrique, la durée de 8 h correspond à la fin du dégagement gazeux.

Nous renversons le réfrigérant et distillons sous une pression réduite (100 mm de mercure) en élevant la température jusque vers 220°.

Le distillat est immédiatement rectifié : $\text{Eb}_{24} = 60-65^\circ$;
Rdt moyen : 45 %.

Il reste parfois un peu de dibromhydrine que l'on recycle dans une opération ultérieure.

b)

Le dibromure (1 mole) est condensé sur le dérivé sodé du malonate d'éthyle (1,1 moles) dans l'alcool absolu (300 cm³). Après la fin de l'addition, on porte à reflux durant 2 h pour obtenir la neutralité.

Après avoir chassé les 2/3 de l'alcool, nous reprenons par 200 cm³ d'eau. Nous décantons, extrayons la solution aqueuse à l'éther, séchons sur sulfate de sodium et distillons.

Bromopropénylmalonate d'éthyle C₁₀H₁₅O₄Br.

Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 57 % ; $\text{Eb}_{1,5} = 124-128^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4667$; $d_4^{25} = 1,3174$; R.M. Calc. 58,98 ; Obs. 58,97.

Analyse C₁₀H₁₅O₄Br : Calc. % : C 43,00 H 4,40
Tr. : 43,50 4,41 .

Le bromopropénylmalonate d'éthyle (263 g) est saponifié par une solution alcoolique de potasse (62,6 g de potasse à 85 % dans 300 cm³ d'alcool) en évitant un trop fort échauffement du mélange réactionnel.

Nous chassons une partie de l'alcool que nous remplaçons par de l'eau et nous ajoutons la quantité stoechiométrique d'acide sulfurique (48 g à 94,7 %), dilué par 300 cm³ d'eau.

Nous décantons et extrayons la solution aqueuse à l'éther, nous rassemblons les couches organiques et séchons sur sulfate de sodium.

Après avoir chassé le solvant, nous distillons le résidu dans un ballon surmonté d'une colonne munie d'un large col. Nous chauffons le ballon et, lorsque la température en haut de la colonne atteint 95 à 100°, la décarboxylation démarre.

Après cessation du dégagement gazeux, nous distillons sous pression réduite ; Rdt = 79 %.

Bromo-5 pentène-4 oate d'éthyle $C_7H_{11}O_2Br$.

Liquide, $Eb_1 = 70-72^\circ$; $n_D^{25} = 1,4680$; $d_4^{25} = 1,3327$;

R.M. Calc. 43,47 ; Obs. 43,18.

Analyse	$C_7H_{11}O_2Br$	: Calc. % :	C	40,60	H	5,31
		Tr.	:	40,52		5,57.

Bromo-1 pentène-1 ol-5 C_5H_9OBr

Réduction de l'ester précédent par l'aluminohydrure de lithium ;
Rdt = 82 %.

Liquide, $Eb_2 = 75-76^\circ$; $n_D^{25} = 1,4935$; $d_4^{25} = 1,3075$;

R.M. Calc. 34,21 ; Obs. 35,04.

Analyse	C_5H_9OBr	: Calc. % :	C	36,36	H	5,45
		Tr.	:	36,66		5,49.

B - PREPARATION DU BROMO-1 HEXENE-1 OL-5.

Le dibromo-1,3 propène est ajouté lentement au dérivé sodé de l'acétylacétate d'éthyle ; après addition, nous chauffons durant 2 h à reflux et chassons les 2/3 de l'alcool sous pression réduite ; nous reprenons par l'eau et extrayons la couche aqueuse à l'éther ; les solutions organiques sont séchées sur sulfate de sodium et rectifiées.

Bromopropénylacétylacétate d'éthyle $C_9H_{13}O_3Br$.

Liquide ; Rdt = 60 % ; $Eb_2 = 115-117^\circ$.

Les constantes sont en accord avec (15).

Le bromopropénylacétylacétate d'éthyle est saponifié et décarboxylé selon le procédé de SCHOETER et LA FORGE (45) ; Rdt = 72 %.

Bromo-1 hexène-1 one-5 C_6H_9OBr

Liquide, $Eb_3 = 72-78^\circ$; $n_D^{25} = 1,4555$; $d_4^{25} = 1,0554$. Les constantes sont en accord avec (15).

Bromo-1 hexène-1 ol-5 $C_6H_{11}OBr$.

La bromo-1 hexène-1 one-5 est réduite par l'aluminohydrure de lithium ; Rdt = 85 %.

Liquide ; $Eb_{2,5} = 80-84^\circ$; $n_D^{25} = 1,4870$; $d_4^{25} = 1,3337$;
R.M. Calc. 38,73 ; Obs. 38,60.

Analyse $C_6H_{11}OBr$:	Calc. % :	C	40,26	H	6,19
	Tr.	:	40,28		6,00.

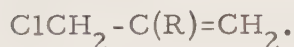
C - PREPARATION DES ACETALS BROMES VINyliQUES.

Nous opérons selon la méthode utilisée pour les acétals chlorés saturés.

(α -Tétrahydropyrannyloxy)-5 bromo-1 pentène-1

Après addition de l'acétal, nous chauffons durant 2 h à reflux. Nous avons toujours constaté la présence de magnésium non attaqué dans le ballon après le chauffage.

Action des organomagnésiens vinyliques sur les chlorures allyliques :



Le dérivé halogéné (0,17 mole), dilué de son volume de tétrahydrofurane, est additionné à la température ambiante ; on règle la coulée de façon que la température n'excède pas 50°.

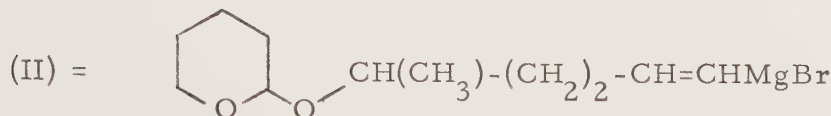
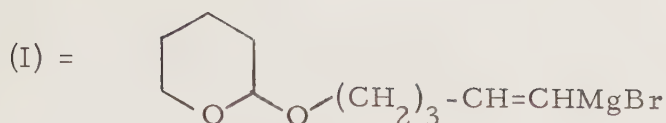
On chauffe durant 2 h à la lampe, laisse refroidir et jette sur glace et chlorure d'ammonium ; on extrait à l'éther et sèche sur carbonate de potassium la couche organique.

Condensation de l'organomagnésien sur les dérivés carbonylés.

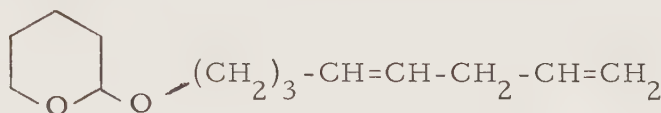
Nous refroidissons le ballon contenant l'organomagnésien par un mélange glace-sel et nous ajoutons le dérivé carbonylé (0,17 mole) dilué de son volume de tétrahydrofurane sous agitation énergique et à une température comprise entre -10 et -5°.

Alcools diéthyléniques .

Acétal bromé	Réactif	Rdt en acétal %	Alcools diéthyléniques	Rdt %
(I)	$\text{ClCH}_2\text{-CH=CH}_2$	46	Octadiène-1,4 ol-8	78
	$\text{ClCH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$	40	Méthyl-2 octadiène-1,4 ol-8	78
(II)	$\text{ClCH}_2\text{-CH=CH}_2$	34	Nonadiène-1,4 ol-8	83
	$\text{ClCH}_2\text{-C(CH}_3\text{)=CH}_2$	35	Méthyl-2 nonadiène-1,4 ol-8	75



1 - (α -Tétrahydropyrannyloxy)-8 octadiène-1,4 C₁₃H₂₂O₂.



Obtenu en condensant le magnésien (I) sur le chlorure d'allyle ; Rdt = 46 %.

Liquide incolore, visqueux ; Eb₂ = 98-103° ; n_D²⁵ = 1,4700 ; d₄²⁵ = 0,9513 ; R.M. Calc. 62,38 ; Obs. 61,70.

Analyse C ₁₃ H ₂₂ O ₂ :	Calc. % :	C	74,28	H	10,47
	Tr.	:	74,27		10,44.

Octadiène-1,4 ol-8 C₈H₁₄O.

Liquide incolore, d'odeur agréable ; Rdt = 78 % ; Eb₁₁ = 86-88° ; n_D²⁵ = 1,4535 ; d₄²⁵ = 0,8590 ; R.M. Calc. 39,73 ; Obs. 39,78.

Analyse C ₈ H ₁₄ O :	Calc. % :	C	76,00	H	10,94
	Tr.	:	75,78		10,66 .

Spectre I.R. - N° 5 page 108.

(Effectué sur appareil PERKIN-ELMER, modèle 21).

Il présente les bandes d'absorption caractéristiques :

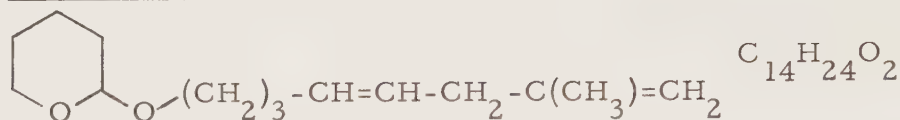
- du groupement alcool primaire :

3350 cm ⁻¹	: vibration de valence de OH
1350 cm ⁻¹	: vibration de déformation (alcool primaire)
1060 cm ⁻¹	: vibration de valence C-O .

- de la liaison éthylénique :

1643 cm⁻¹ : vibration de valence C=C .
 1405 cm⁻¹ : vibration de déformation dans le plan (cis)
 970 cm⁻¹ : vibration de déformation hors du plan (trans) .

2 - Méthyl-2 (α-tétrahydropyrannyloxy)-8 octadiène-1,4



Obtenu par action du magnésien (I) sur le chlorure de méthylallyle ; Rdt = 40 %.

Huile incolore, visqueuse ; Eb_{0,6} = 93-96° ; n_D²⁵ = 1,4710 ;
 d₄²⁵ = 0,9502 ; R.M. Calc. 67,00 ; Obs. 66,02.

Analyse C₁₄H₂₄O₂ : Calc. % : C 74,95 H 10,78
 Tr. : 74,41 11,08.

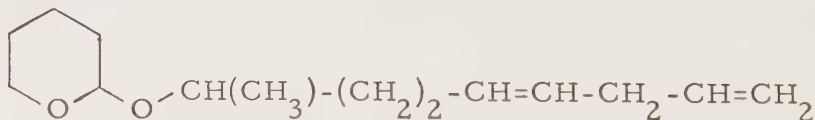
Méthyl-2 octadiène-1,4 ol-8 C₉H₁₆O.

L'alcool est libéré par chauffage de l'acétal en présence de 1% d'acide phosphorique à 85 % ; on distille sous pression réduite (150 mm de mercure) de façon à ce que la distillation dure environ 1 h 30 ; Rdt = 78%.

Liquide incolore, mobile, d'odeur agréable ; Eb₁₈ = 92-95° ;
 n_D²⁵ = 1,4570 ; d₄²⁵ = 0,8707 ; R.M. Calc. 43,76 ; Obs. 43,41

Analyse C₉H₁₆O : Calc. % : C 77,21 H 11,52
 Tr. : 77,62 11,72.

3 - (α-Tétrahydropyrannyloxy)-8 nonadiène-1,4 C₁₄H₂₄O₂.

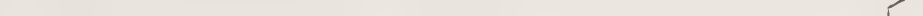


Obtenu par condensation du magnésien (II) sur le chlorure d'allyle ; Rdt = 34 %.

Huile incolore, visqueuse ; $Eb_2 = 106-109^\circ$; $n_D^{25} = 1,4630$; $d_4^{25} = 0,9269$; R. M. Calc. 67,00 ; Obs. 66,59.

Analyse	$C_{14}H_{24}O_2$	: Calc. % :	C	74,95	H	10,78
		Tr.	:	74,57		11,11.

Di-(α -Tétrahydropyrannyloxy)-2, 11 dodécadiène-5, 7 $C_{22}H_{38}O_4$.



Liquide très visqueux, isolé en fin de distillation du composé précédent .

$$\text{Eb}_1 = 164-166^\circ \quad ; \quad d_4^{25} = 0,9982 \quad ; \quad n_D^{25} = 1,4900 .$$

Analyse $C_{22}H_{38}O_4$: Calc. % :	C	72,12	H	10,38
Tr. :		71,93		10,44

En traitant par l'acide phosphorique, il y a résinification et l'on ne peut isoler le glycol diéthylénique.

Nonadiène-1,4 ol-8 $C_9H_{16}O$

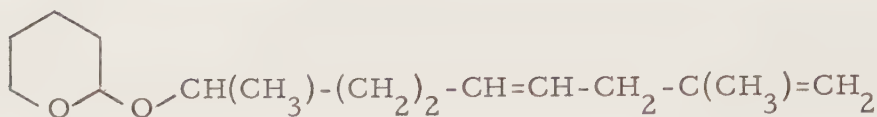
$$\text{CH}_3\text{CHOH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$$

Liquide incolore, d'odeur agréable ; Rdt = 83 % ; Eb₂₆ = 103-105° ;
n_D²⁵ = 1,4580 ; d₄²⁵ = 0,8649 ; R.M. Calc. 44,35 ; Obs. 44,22.

Analyse $C_9H_{16}O$	: Calc. % :	C	77,09	H	11,50
	Tr.	:	76,78		11,47.

Le spectre I.R. de ce composé présente les mêmes caractéristiques que le spectre de l'octadiène-1,4 ol-8 (Spectre n° 5).

4 - Méthyl-2 (α -tétrahydropyrannyloxy)-8 nonadiène-1,4 $C_{15}H_{26}O_2$.

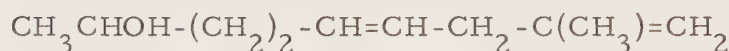


Obtenu en condensant le magnésien (II) sur le chlorure de méthallyle ; Rdt = 35 %.

Huile incolore ; $Eb_{0,4} = 88-89^\circ$; $n_D^{25} = 1,4670$; $d_4^{25} = 0,9270$;
R.M. Calc. 71,62 ; Obs. 71,06.

Analyse $C_{15}H_{26}O_2$: Calc. % : C 75,56 H 11,00
Tr. : 75,29 10,80.

Méthyl-2 nonadiène-1,4 ol-8 $C_{10}H_{18}O$.



Liquide incolore, d'odeur agréable ; Rdt = 75 % ; $Eb_9 = 95-96^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4635$; $d_4^{25} = 0,8720$; R.M. Calc. 48,90 ; Obs. 48,49.

Analyse $C_{10}H_{18}O$: Calc. % : C 77,92 H 11,63
Tr. : 77,31 11,70.

Spectre I.R. - N° 6 page 108 .

Il présente les bandes d'absorption caractéristiques :

- de la fonction alcool secondaire :

3330 cm^{-1} : vibration de valence OH
1120 cm^{-1} : vibration de valence C-O (alcool secondaire)

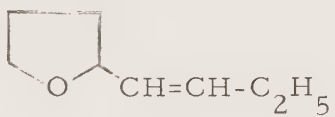
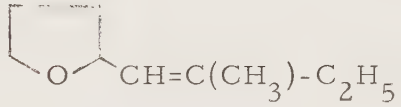
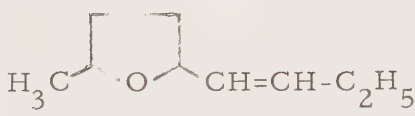
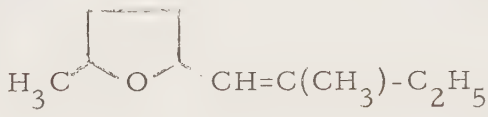
- des liaisons éthyléniques :

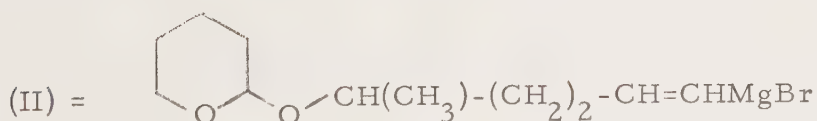
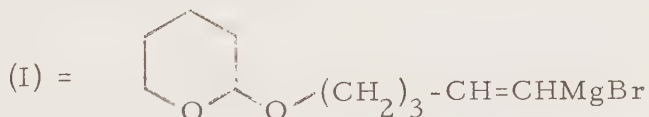
1650 cm^{-1} : vibration de valence C=C
1420 cm^{-1} : vibration de déformation dans le plan de CH ($CH_2=C$),
1405 cm^{-1} : vibration de déformation de CH(cis)
970 cm^{-1} : vibration de déformation hors du plan de CH (trans).

Spectre de R. M. N. - Spectre(A)page 120 .

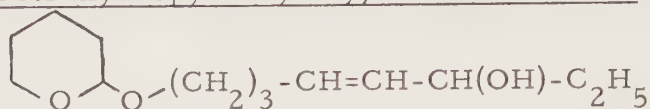
Nous avons examiné cet alcool en résonance magnétique nucléaire pour essayer de déterminer le pourcentage des isomères cis et trans ; les protons éthyléniques forment un amas ce qui ne permet pas une détermination correcte des constantes de couplage cis- et trans . Il semble cependant que l'isomère cis soit prépondérant.

Alcényltétrahydrofurannes.

RMgX	Réactif	Rdt % en acétal	Alcényltétrahydrofurannes	Rdt %
(I)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	36		78
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$	32		75
(II)	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	32		75
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$	32		71



1 - (α -Tétrahydropyrannyloxy)-8 octène-4 ol-3 $C_{13}H_{24}O_3$.



Obtenu en condensant le magnésien (I) sur le propanal ; Rdt = 36 %.

Huile incolore ; $Eb_{0,6} = 130-134^\circ$; $n_D^{25} = 1,4720$; $d_4^{25} = 0,9882$; R. M. Calc. 64,38 ; Obs. 64,70.

Analyse $C_{13}H_{24}O_3$: Calc. % : C 68,42 H 10,53
Tr. : 67,69 10,29.

Furfurylidényl-1 propane ou
(Butène-1 yl)-2 tétrahydrofuranne $C_8H_{14}O$.



Composé obtenu par distillation de l'acétal en présence de 5 % d'acide phosphorique à $60^\circ B\acute{e}$, extraction par l'éther et séchage sur carbonate de potassium ; Rdt = 78 %.

Liquide mobile, incolore, d'odeur camphrée ; $Eb_{50} = 80-84^\circ$; $n_D^{25} = 1,4492$; $d_4^{25} = 0,8880$; R. M. Calc. 38,12 ; Obs. 38,13.

Analyse $C_8H_{14}O$: Calc. % : C 76,10 H 11,11
Tr. : 75,95 11,02.

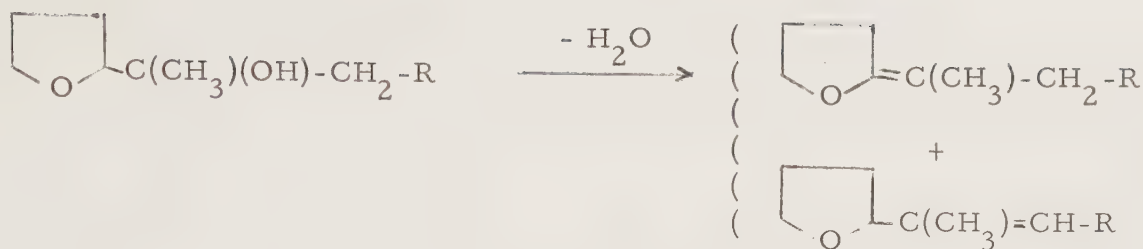
Spectre I. R. - N° 7 page 110 .

Spectre R. M. N. - Spectre (B) page 120 .

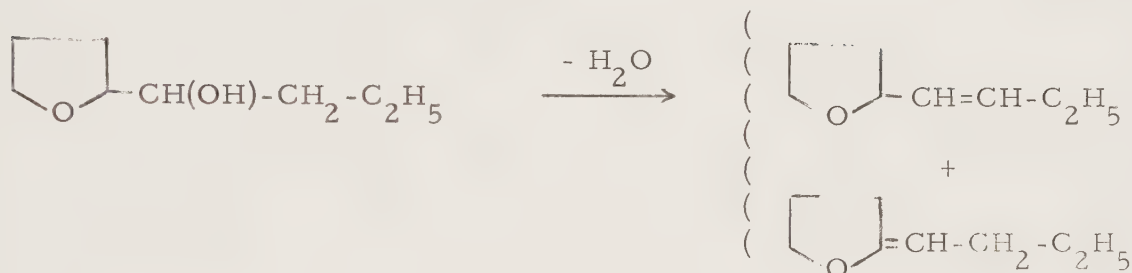
Littérature - PONAMOREVA et TILL (54) donnent pour $C_8H_{14}O$:

$Eb_{16} = 70-73^\circ$; $n_D^{25} = 1,4495$.

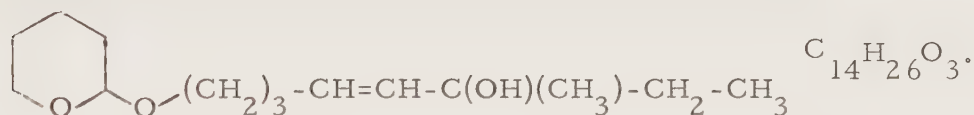
Nota - Ces auteurs obtiennent des alcényltétrahydrofurannes par déshydratation d'alcools tertiaires tétrahydrofuranniques :



et par déshydratation d'alcools secondaires :



2- Méthyl-3 (α -tétrahydropyrannyloxy)-8 octène-4 ol-3



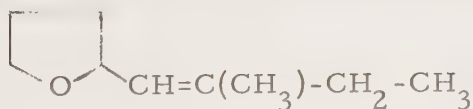
Obtenu par condensation du magnésien (I) sur la méthyléthyl-cétone ; Rdt = 32 %.

Huile incolore, $\text{Eb}_{0,3} = 119-122^\circ$; $n_D^{25} = 1,4705$; $d_4^{25} = 0,9828$;
R.M. Calc. 68,99 ; Obs. 68,86.

Analyse $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_3$: Calc. % : C 69,39 H 10,81
Tr. : 69,44 10,88.

Furfurylidényl-2 butane ou

(Méthyl-2 butène-1 yl)-2 tétrahydrofuranne $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}$.

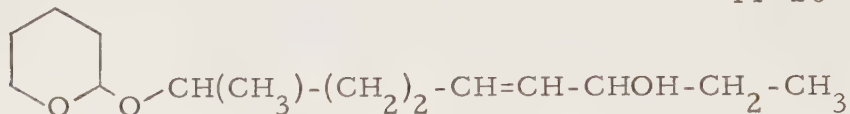


Liquide mobile, incolore, d'odeur agréable ; Eb₁₄ = 69-73° ;

$$n_D^{25} = 1,4562 \quad ; \quad d_4^{25} = 0,8880 \quad ; \quad \text{R. M. Calc. } 42,74 \quad ; \quad \text{Obs. } 42,94.$$

Analyse	$C_9H_{16}O$	: Calc.	% :	C	77,09	H	11,50
		Tr.	:		76,88		11,42.

3 - (α -Tétrahydropyrannyloxy)-8 nonène-4 ol-3 $C_{14}H_{26}O_3$.

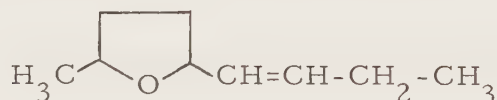


Obtenu par condensation du magnésien (II) sur la méthyléthylcétone ; Rdt = 30 %.

Huile incolore ; $E_{b_{0,5}} = 123-125^\circ$; $n_D^{25} = 1,4695$; $d_4^{25} = 0,9864$;
R.M. Calc. 68,99 ; Obs. 68,48.

Analyse	$C_{14}H_{26}O_3$	: Calc. % :	C 69,39	H 10,81
		Tr. :	69,30	10,40.

(Butène-1 yl)-2 méthyl-5 tétrahydrofuranne $C_9H_{16}O$.

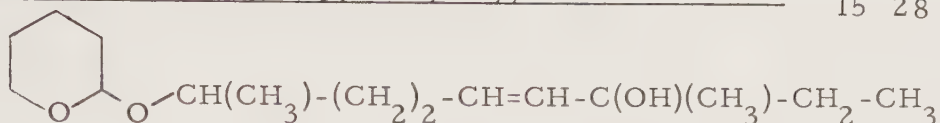


Liquide incolore, mobile, d'odeur pénétrante ; Rdt = 75 % ;
 $E_{b_{56}} = 89-91^{\circ}$; $n_D^{25} = 1,4445$; $d_4^{25} = 0,8760$; R. M. Calc. 42,74 ;
 Obs. 42,56.

Analyse $C_9H_{16}O$: Calc.	% : C	77,21	H.	11,52
	Tr.	: 77,62		11,72.

Spectre R. M. N. - Spectre(B)page 120 .

4 - Méthyl-3 (α -tétrahydropyrannyloxy)-8 nonène-4 ol-3 $C_{15}H_{28}O_3$.



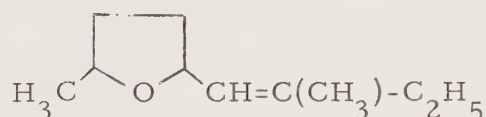
Obtenu par condensation du magnésien (II) sur la méthyléthyl-cétone ; Rdt = 32 %.

Liquide, $Eb_{0,3} = 119-122^\circ$; $n_D^{25} = 1,4693$; $d_4^{25} = 0,9763$;

R.M. Calc. 73,61 ; Obs. 73,17.

Analyse $C_{15}H_{28}O_3$: Calc. % : C 70,26 H 11,07
Tr. : 70,23 10,90.

(Méthyl-2 butène-1 yl)-2 méthyl-5 tétrahydrofuranne $C_{10}H_{18}O$.



Liquide incolore, mobile, d'odeur pénétrante ; Rdt = 71 % ;
 $Eb_{15} = 74-76^\circ$; $n_D^{25} = 1,4515$; $d_4^{25} = 0,8708$; R.M. Calc. 47,36 ;
Obs. 47,74.

Analyse $C_{10}H_{18}O$: Calc. % : C 77,92 H 11,69
Tr. : 77,62 11,72.

Spectre R.M.N. - Spectre(C)page 122 .

Etude spectrale infrarouge - Réalisée sur un spectrographe PERKIN-ELMER, modèle 21).

Nous avons reproduit les spectres infrarouges des :

- (Butène-1 yl)-2 tétrahydrofuranne : Spectre N° 7 page .
- (Méthyl-2 butène-1 yl)-2 tétrahydrofuranne : Spectre N° 8 page .

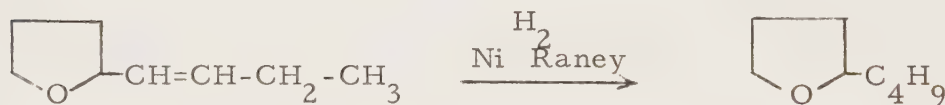
Sur ces spectres, nous relevons les bandes caractéristiques :

- <u>de la structure furannique</u> :	<u>Sp. n°7</u>	<u>Sp. n°8</u>
vibration de valence C-O-C	1055 cm ⁻¹	1075 cm ⁻¹
- <u>de la liaison éthylénique</u> :		
vibration de valence de C=C	1680 cm ⁻¹	1675 cm ⁻¹
vibration de déformation de CH= dans le plan (<u>trans</u>)	1310 cm ⁻¹	1320 cm ⁻¹
vibration de déformation de CH= hors du plan (<u>trans</u>).	970 cm ⁻¹	980 cm ⁻¹

Structure des alcényltétrahydrofurannes.

La structure des alcényltétrahydrofurannes a été déterminée par hydrogénation du premier terme de la série et par résonance magnétique nucléaire.

1 - Butyl-2 tétrahydrofuranne.



Hydrogénation du furfurylidényl-1 propane selon GOUIN (53).

Liquide incolore, d'odeur agréable ; Eb₇₅₀ = 157-158° ;
 $n_D^{25} = 1,4310$; $d_4^{25} = 0,8570$; R.M. Calc. 38,58 ; Obs. 38,70.

Les constantes sont en accord avec celles données par (55)
 pour le butyl-2 tétrahydrofuranne : Eb = 159-160° ; $n_D^{25} = 1,4314$;
 $d_4^{25} = 0,8620$.

La résonance magnétique nucléaire a apporté une confirmation à cette structure.

2 - Spectres de Résonance Magnétique Nucléaire.

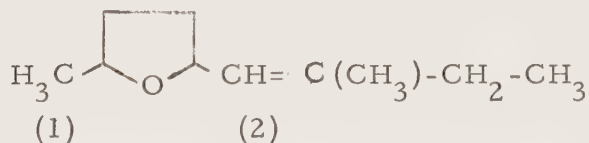
Les spectres de RMN ont été étudiés sur un appareil VARIAN A. 60 , en solution dans le tétrachlorure de carbone, référence TMS.



Spectre B

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm.

- à 1,5 ppm : Les trois protons du CH₃ (1). On observe un système de deux doublets avec un déplacement chimique de 2 cps dû à une isomérisie cis-trans par rapport au plan du cycle.
- à 5,5 ppm : les protons éthyléniques forment un système complexe :



Spectre C

- à 1,5 ppm : Les trois protons du CH₃ (1). On observe comme dans le cas précédent un système double dû à la présence de deux isomères.
 - à 5,15 ppm : Le proton éthylénique (2) (doublet : J = 6 cps).
-

DEUXIEME PARTIE.

ACTION DES ORGANOMAGNESIENS
SUR LES ALCOXYTETRAHYDROPYRANNES.

Dans cette deuxième partie de notre travail, nous avons étudié l'action des organomagnésiens sur les alcoxytétrahydropyranes.

Nous diviserons notre travail en cinq chapitres :

- 1 - Action des magnésiens sur l' α -tétrahydropyranyloxy)-3 phénoxy-1 propène-1 ;
- 2 - Action des magnésiens sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne ;
- 3 - Action des magnésiens sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne ;
- 4 - Action des dimagnésiens sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne ;
- 5 - Action des dimagnésiens sur l'hydroxy-2 tétrahydropyranne.

CHAPITRE I .

ACTION DES MAGNÉSIENS SUR

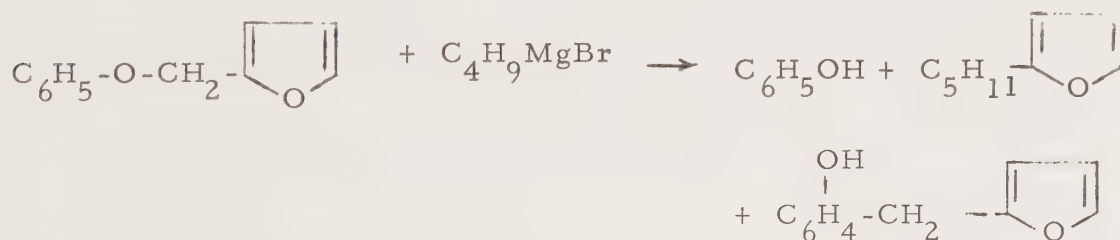
L'(α-TETRAHYDROPYRANNYLOXY)-3 PHENOXY-1 PROPENE-1.

A - BIBLIOGRAPHIE

Depuis SPATH (56), on sait que les magnésiens réagissent sur les éthers phénoliques pour donner une réaction de substitution. L. von SAAF et HAUSCHILD (38) font réagir les magnésiens sur le phénoxy-3 propène-1 et obtiennent les hydrocarbures éthyléniques correspondants :



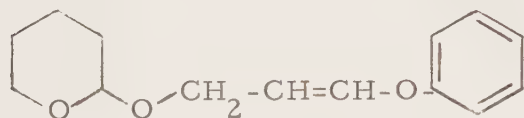
NORMANT (58) , par action du bromure de butylmagnésium sur l'oxyde de phényle et de furfuryle dans le benzène, obtient aussi la réaction de substitution :



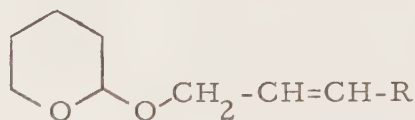
Von SAAF (59), par action de magnésiens symétriques sur le phénoxy-3 propène-1 montre que la réaction de substitution a encore lieu.

B - PARTIE THEORIQUE

Nous avons fait réagir le bromure de butylmagnésium sur 1'(α -tétrahydropyranyloxy)-3 phénoxy-1 propène (I), nous pensions avoir la réaction de substitution et formation d'alcools éthyléniques après coupure de l'acétal intermédiaire (II)



(I)



(II)

1 - Résultats

Nous n'avons jamais observé la réaction de substitution selon le processus prévu.

Par distillation à la colonne à bande tournante, nous avons isolé trois fractions que nous avons identifiées :

Première fraction - Nous obtenons le butyl-2 tétrahydropyranne. Les constantes et le spectre infrarouge sont en accord avec cette structure.

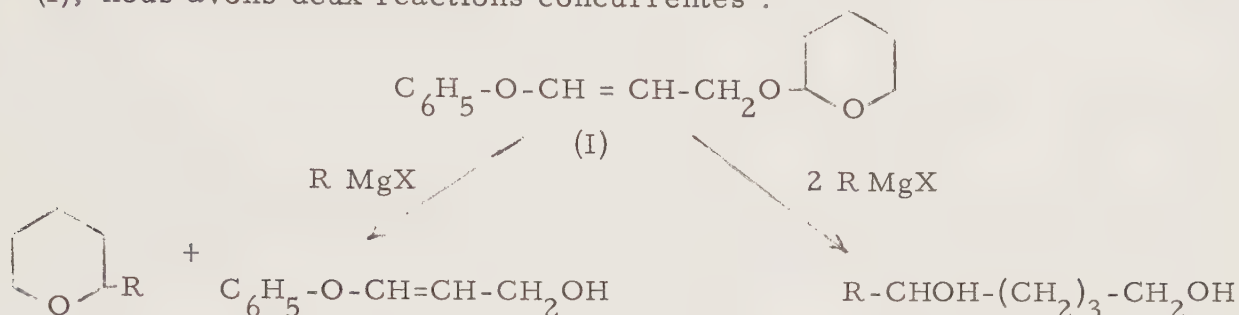
Deuxième fraction - Par chromatographie en phase vapeur, nous avons décelé trois pics. Le pic le plus important, obtenu par piégeage (55 %) est l'alcool de départ : $C_6H_5-O-CH=CH-CH_2OH$.

Troisième fraction - Par chromatographie sur plaque (gel de silice - acétate d'éthyle), nous avons identifié deux taches et, par séparation sur colonne, nous avons constaté que la première partie est constituée par le produit de départ (35 %), alors que la deuxième partie de cette fraction est formée de nonanediol-1,5 (40 %). Le spectre I.R. et les constantes sont en bon accord avec cette formule.

Par cyclodéshydratation de ce glycol, nous avons obtenu le butyl-2 tétrahydropyranne.

2 - Conclusions.

Par action du bromure de butylmagnésium sur le phénoxyacétal (I), nous avons deux réactions concurrentes :



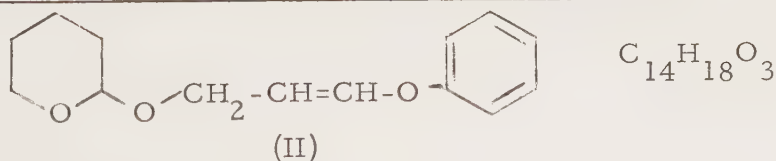
Dans le composé (I), la double liaison est vinylique ; elle est en α du groupement phénoxy, il y a stabilisation de la liaison. L'anion porté par le carbone vinylique hybridé sp_3 est plus stable que celui porté par un carbone saturé sp_2 .

Cette réaction se révèle peu intéressante, car nous obtenons des mélanges dont la séparation est délicate (nous n'avons réussi à avoir de produits purs que par chromatographie), de plus, les rendements sont très faibles et les produits obtenus se préparent beaucoup plus facilement par d'autres méthodes.

C - PARTIE EXPERIMENTALE.

Par action du dihydropyranne (1 mole) sur le phénoxy-3 propène-2 ol-1 (1 mole), préparé selon (60), nous obtenons l'acétal correspondant.

1 - (α -Tétrahydropyranyloxy)-3 phénoxy-1 propène-1



Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 60 %. $\text{Eb}_{1,5} = 110\text{-}114^\circ$;

$n_D^{25} = 1,5213$; $d_4^{25} = 1,0781$; R.M. Calc. 65,61 ; Obs. 66,21.

Analyse $C_{14}H_{18}O_3$: Calc. % : C 71,76 H 7,74
Tr. : 71,66 7,75.

2 - Action du bromure de butylmagnésium sur l'acétal (II).

Le magnésien (0,24 mole) est préparé à la façon habituelle dans l'éther (100 cm³). Nous ajoutons 100 cm³ de toluène, puis nous chassons l'éther jusqu'à ce que la température dans le ballon atteigne 100-105°. Nous laissons refroidir vers 60° et ajoutons le dérivé pyranique (0,2 mole), dilué par son volume de toluène. Nous chauffons pendant 8 h à 105°. La masse réactionnelle devient très visqueuse et, après refroidissement, tout se prend en masse.

Nous hydrolysons par une solution saturée de chlorure d'ammonium. La couche aqueuse est extraite à l'éther ; la solution étherée-toluénique est lavée avec une solution de soude à 10 % (élimination du phénol); nous séchons sur carbonate de potassium.

Par distillation à la colonne à bande tournante, nous obtenons trois fractions :

Fraction I : Eb₁₀ = 55-58° : 6 g

Fraction II : Eb₄ = 92-94,5° : 6 g

Intermédiaire : Eb_{0,5} = t° < 102° : 5,8 g

Fraction III : Eb_{0,5} = 104-107° : 10 g

3 - Fraction I -

Butyl-2 tétrahydropyranne $C_9H_{18}O$.

Par rectification à la pression atmosphérique, nous obtenons 5 g de produit pur ; Rdt = 20 %.

Eb = 173-175° ; $n_D^{25} = 0,8550$; $d_4^{25} = 1,4380$; R.M. Calc. 43,21 ; Obs. 43,79.

Analyse $C_9H_{18}O$: Calc. % : C 76,00 H 12,67
Tr. : 76,17 12,57.

Constantes en accord avec PAUL (55).

Spectre I.R. - N° 9 (a). page 112 .

Ce spectre est identique à celui du butyl-2 tétrahydropyranne ,
préparé par un autre procédé (Spectre N° 9 (b) page 112).

4 - Fraction II : $Eb_4 = 92-94,5^\circ$.

Par passage en chromatographie en phase vapeur (silicone-
rubber SE.30, t° colonne : 200-250° , programmation : 7,5°/mn), nous
obtenons trois pics.

Nous piégeons le pic le plus important (55 %). L'analyse, les
constantes et le spectre infrarouge confirment qu'il s'agit de l'alcool de
départ, c'est-à-dire le phénoxy-3 propène-2 ol-1.

5 - Fraction III : $Eb_{0,5} = 104-107^\circ$.

Nous avons un mélange contenant l'acétal de départ qui se
décompose par chromatographie en phase vapeur. Nous séparons l'acétal
de départ du deuxième produit par passage sur une colonne de silice
(éluant : acétate d'éthyle). Après avoir chassé le solvant, nous distillons.

Nonanediol-1,5 $C_9H_{20}O_2$.

Liquide très visqueux, Rdt = 12 % ; $Eb_{0,8} = 130-131^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4570$; $d_4^{25} = 0,9301$.

Analyse $C_9H_{20}O_2$:	Calc. % :	C	67,76	H	12,27
	Tr.	:	67,22		12,21.

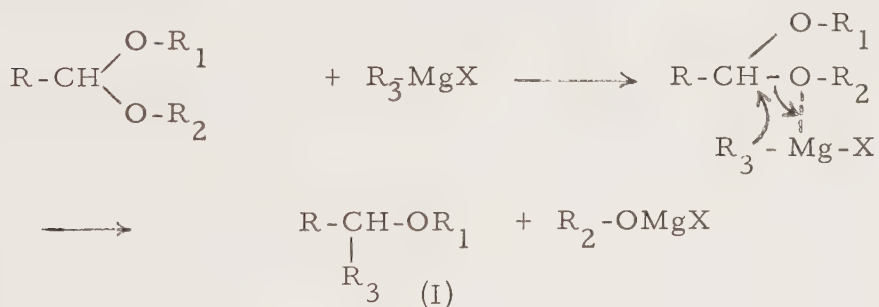
Constantes en accord avec PIERCE et ADAMS (61) et avec
COLONGE et CORBET (62) : $Eb_{12} = 151^\circ$; $n_D^{25} = 1,4450$.

CHAPITRE II .

ACTION DES MAGNESIENS SUR LE PHENOXY - 2 TETRAHYDROPYRANNE .

A - BIBLIOGRAPHIE

Depuis GRIGNARD (63), on sait que les magnésiens réagissent sur les acétals à chaud pour donner, par substitution nucléophile, les éthers-oxydes (I) :



Cette réaction est décrite simultanément par SPATH (64) et TSCHITSCHIBABIN et JELGASSIN (65).

De nombreux auteurs ont utilisé cette réaction dans des conditions variées.

GRARD (66) fait réagir des magnésiens sur des acétals éthyléniques. A la température ambiante, le magnésien réagit sur l'hydrogène

acétylénique ; à température élevée, l'excès de magnésien attaque la fonction acétal pour donner l'éther-oxyde :



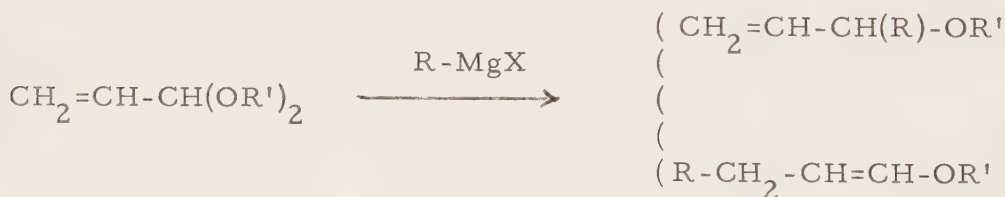
KRAUZFELDER et VOGT (67), par action de magnésiens et de dimagnésiens acétyléniques sur des acétals, obtiennent des éthers-oxydes et des diéthers acétyléniques :



KUBELIKOV (68) observe des réactions d'échange par action de dimagnésiens acétyléniques sur des acétals dans le tétrahydrofuranne.

KUBELIKOV et SHOSTASKOVSKII (69) (70) (71) signalent l'action des magnésiens sur différents acétals.

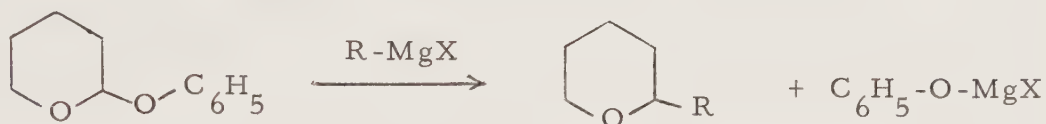
QUELET, BERCOT et d'ANGELO (72), par action d'un magnésien R-MgX sur l'acétal de l'acroléine, obtiennent un mélange d'éther-oxyde éthylénique normal et d'éther vinylique :



B - PARTIE THEORIQUE.

Les magnésiens ne réagissent pas sur les alcoxy-2 tétrahydropyrannes lorsque le groupement R est saturé ; nous n'observons pas de substitution lorsque $R = C_3H_7$ et C_8H_{17} . Ces résultats sont en accord avec ceux de COLONGE et GIRANDET (29).

Par contre, les magnésiens réagissent sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne dans l'éther ; il y a substitution du groupement phénoxy par le groupement R du magnésien :



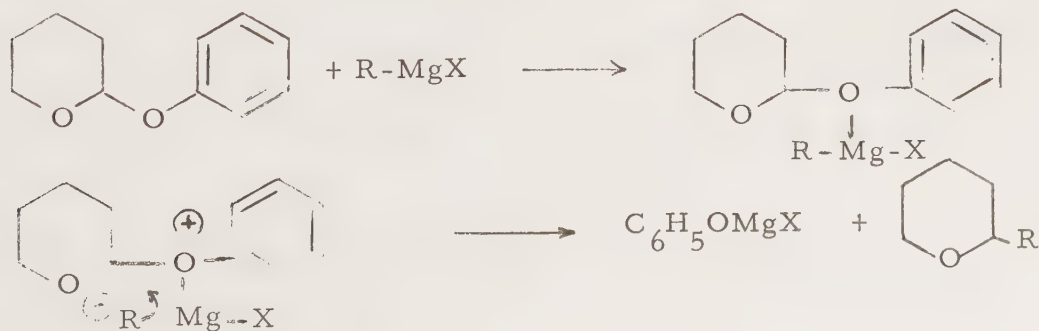
Nous avons effectué un essai dans le toluène, après avoir chassé l'éther ; les rendements ne sont pas améliorés, il y a seulement accroissement des fractions lourdes.

De même, un excès très important de magnésien par rapport à l'acétal (2/1) n'améliore pas sensiblement le rendement qui est voisin de 50 %.

C - MECANISME DE LA SUBSTITUTION.

Alors que l'action des alcoyl-2 tétrahydropyrannes sur les magnésiens est négative, ceux-ci réagissent très facilement sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne dans l'éther.

Le phénoxy-2 tétrahydropyranne présente, entre l'oxygène et le noyau aromatique, une liaison stabilisée par résonance ; le clivage se produit au niveau du groupement alcoyle, de plus l'effet + M de l'oxygène de l'hétérocycle facilite le départ du groupement phénoxy



D - PARTIE EXPERIMENTALE.

Nous préparons le phénoxy-2 tétrahydropyranne selon la méthode classique (11).

Action des magnésiens sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne.

Mode opératoire général - Dans un ballon de 500 cm³, muni d'une agitation, d'un thermomètre, d'un réfrigérant surmonté d'un tube desséchant à chlorure de calcium et d'une boule à brome, nous préparons le magnésien (0,24 mole) de la manière habituelle ; nous coulons l'acétal dilué de son volume d'éther de façon à maintenir un léger reflux car la réaction est exothermique.

Nous chauffons ensuite durant 2 h à reflux et traitons à la manière habituelle. La couche organique est lavée avec une solution à 10 % de soude de façon à éliminer le phénol ; le rendement en phénol est de l'ordre de 70 %, nous séchons les solutions étherées sur carbonate de potassium et distillons.

Alcoyl-2 tétrahydropyrannes.

Magnésien R-MgX	Alcoyl-2 tétrahydropyrannes	Rdt %
R = C ₂ H ₅	Ethyl-2 tétrahydropyranne	51
C ₃ H ₇	Propyl-2 tétrahydropyranne	58
C ₄ H ₉	Butyl-2 tétrahydropyranne	58
C ₃ H ₅	Allyl-2 tétrahydropyranne	48
C ₆ H ₅	Phényl-2 tétrahydropyranne	53

1) Ethyl-2 tétrahydropyranne $C_7H_{14}O$.

Liquide incolore, d'odeur terpénique ; Rdt = 51 % ; $Eb_{750} = 128-129^\circ$; $n_D^{25} = 1,4480$; $d_4^{25} = 0,8592$; R.M. Calc. 33,96 ; Obs. 33,94.

Analyse $C_7H_{14}O$:	Calc. % :	C	73,63	H	12,36
	Tr.	:	73,55		12,10.

Constantes en accord avec PAUL (73) et SHUIKIN et coll. (74).

2) Propyl-2 tétrahydropyranne $C_8H_{16}O$.

Liquide incolore, d'odeur terpénique camphrée ; Rdt = 58 % ; $Eb_{752} = 152^\circ$; $d_4^{25} = 0,8502$; $n_D^{25} = 1,4368$; R.M. Calc. 38,58 ; Obs. 38,47.

Les constantes sont en accord avec celles données par la littérature (13) (73) (74).

Analyse $C_8H_{16}O$:	Calc. % :	C	75,00	H	12,50
	Tr.	:	75,27		12,48.

3) Butyl-2 tétrahydropyranne $C_9H_{18}O$.

Liquide à l'odeur pénétrante ; Rdt = 58 % ; $Eb_{752} = 175^\circ$; $n_D^{25} = 1,4380$; $d_4^{25} = 0,8522$; R.M. Calc. 43,21 ; Obs. 43,79 ; constantes en accord avec la littérature (13) (74).

Analyse $C_9H_{18}O$:	Calc. % :	C	76,00	H	12,57
	Tr.	:	76,17		12,57.

Spectre I.R. - N° 9 (b) page 112 .

Ce spectre est comparé avec celui du butyltétrahydropyranne , obtenu suivant la méthode décrite au chapitre précédent.

4) Allyl-2 tétrahydropyranne $C_8H_{14}O$.

Liquide incolore, d'odeur fruitée ; Rdt = 48 % ; $Eb_{748} = 149-150^\circ$; $n_D^{25} = 1,4301$; $d_4^{25} = 0,8562$; R.M. Calc. 38,12 ; Obs. 38,02.

Composé préparé par RIOBE et GOUIN (96) qui donnent :
 $Eb_{46} = 67^\circ$; $n_D^{19} = 1,4462$; $d_{10} = 0,879$.

Analyse $C_8H_{14}O$:	Calc. % :	C	76,14	H	11,18
	Tr.	:	76,50		11,12.

5) Phényl-2 tétrahydropyranne $C_{11}H_{14}O$.

Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 52 % ; $Eb_{16} = 118^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,5282$; $d_4^{25} = 1,0138$; R.M. Calc. 48,84 ; Obs. 49,29 ;
en accord avec la littérature (73) (74).

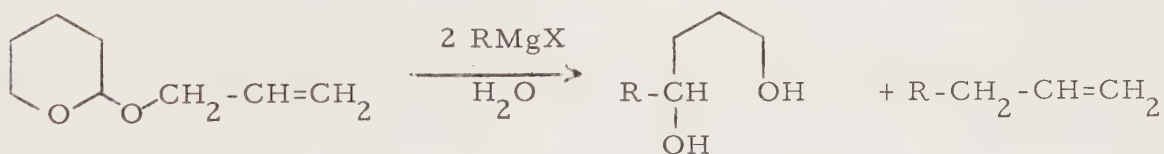
Analyse $C_{11}H_{14}O$:	Calc. % :	C	81,44	H	8,70
	Tr.	:	81,58		8,39.

CHAPITRE III.

ACTION DES MAGNÉSIENS SUR L'ALLYLOXY-2 TETRAHYDROPYRANNE.

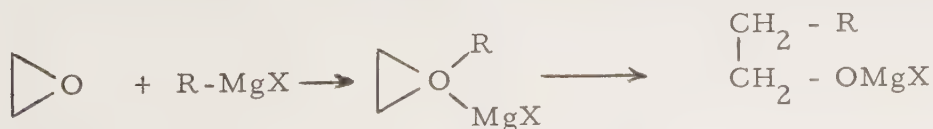
A- INTRODUCTION.

Les magnésiens réagissent sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne à 100° pour donner les glycols-1,5 par ouverture du cycle pyrannyle, et l'hydrocarbure éthylénique par addition du groupement R du magnésien sur le reste éthylénique :



B - PARTIE THEORIQUE .

Par action des magnésiens sur l'oxyde d'éthylène, GRIGNARD (75) constate l'ouverture du cycle et l'obtention de l'alcool correspondant :



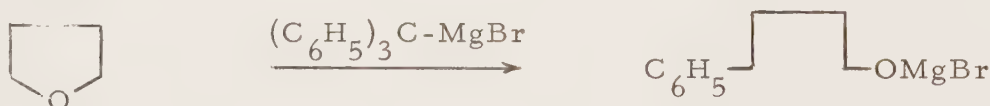
Cette réaction est reprise par HENRY (76) sur d'autres époxydes-1,2.

Par action des magnésiens sur les époxydes-1,3, de nombreux auteurs (77) (78) signalent l'ouverture du cycle et la formation d'alcools primaires.

On n'observe pas d'attaque des cycles tétrahydrofuranniques et pyraniques par les magnésiens dans les conditions habituelles ; ASSARSON (79), en préparant le bromure de tertibutylmagnésium dans le tétrahydrofuranne, obtient un précipité qu'il admet être le produit résultant de l'ouverture du tétrahydrofuranne.

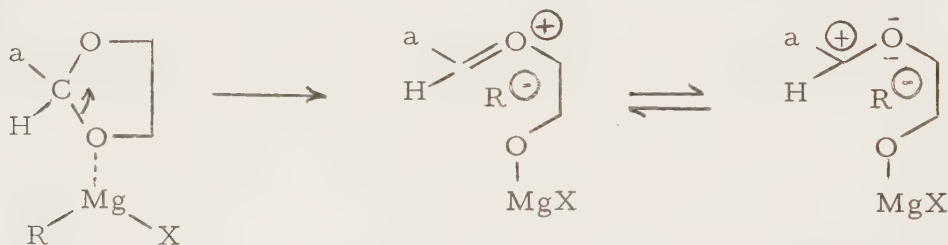
NORMANT (80), reprenant ce travail, montre qu'il n'y a pas ouverture du cycle et obtient le magnésien normal dans le tétrahydrofuranne.

La coupure des époxydes-1,4 et -1,5 peut cependant avoir lieu pour certaines structures (81) :



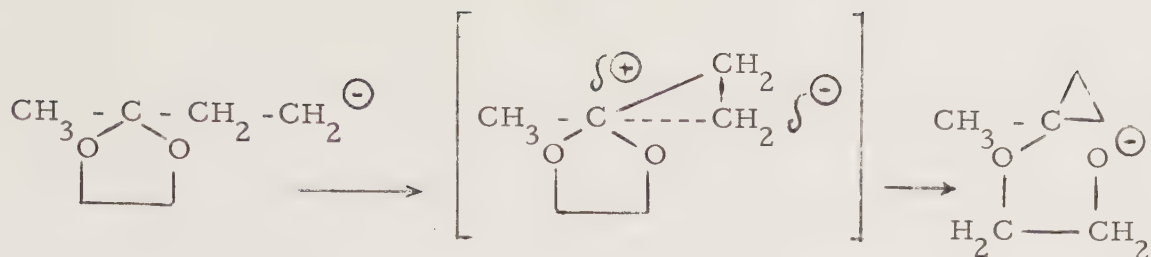
Il faut y voir, sans doute, l'intervention de l'acide de Lewis MgX_2 , alors que R_2Mg , seul, est incapable de provoquer cette rupture.

BLOMBERG, VREUGDENHIL et HOUSNA (82) font réagir des magnésiens sur les cétales cycliques et constatent que lorsque ceux-ci portent une substitution en 2, il y a ouverture du cycle :



Les cétales α - et β -halogénés attaquent le magnésium dans le tétrahydrofuranne ; la réaction aboutit à la rupture du cycle dioxolanne.

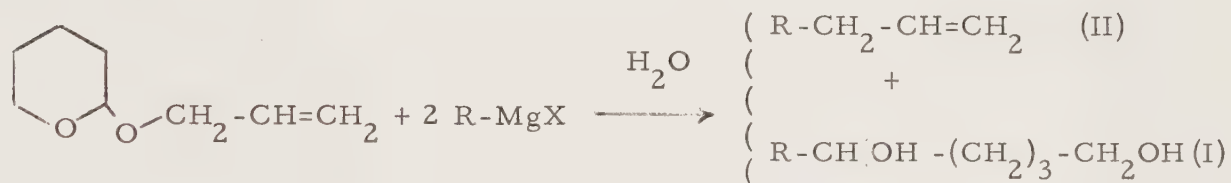
L'hypothèse émise par FEUGEAS (15) est celle d'une réaction d'élimination portant sur un carbanion formé au cours de la genèse du composé organométallique.



Pour les cétales à halogène plus éloigné, il admet la possibilité d'une réaction intramoléculaire de substitution.

C - RESULTATS

Les organomagnésiens réagissent sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne pour donner un mélange de glycols-1,5 (I) et d'hydrocarbures éthyléniques (II) :



En ce qui concerne les glycols-1,5, nous avons identifié par exemple l'octanediol-1,5 avec celui obtenu par action du magnésien du tétrahydropyrannyloxy-1 chloro-4 butane sur le butanal.

Les deux produits ont des constantes identiques et les spectres infrarouges se superposent parfaitement (voir spectres I. R. n° 10 (a) et (b).

Quant à la formation d'hydrocarbures éthyléniques (II), elle a été prouvée en identifiant l'allylbenzène dans l'action du bromure de phénylmagnésium avec celui obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur le chlorure d'allyle ; les deux spectres infrarouges coïncident.

Nous avons toujours eu beaucoup de difficultés pour isoler l'hydrocarbure éthylénique, son point d'ébullition est assez bas et il est très difficile de le séparer du mélange des solvants (éther-toluène). Nous n'avons eu de séparation facile que dans le cas de l'allylbenzène.

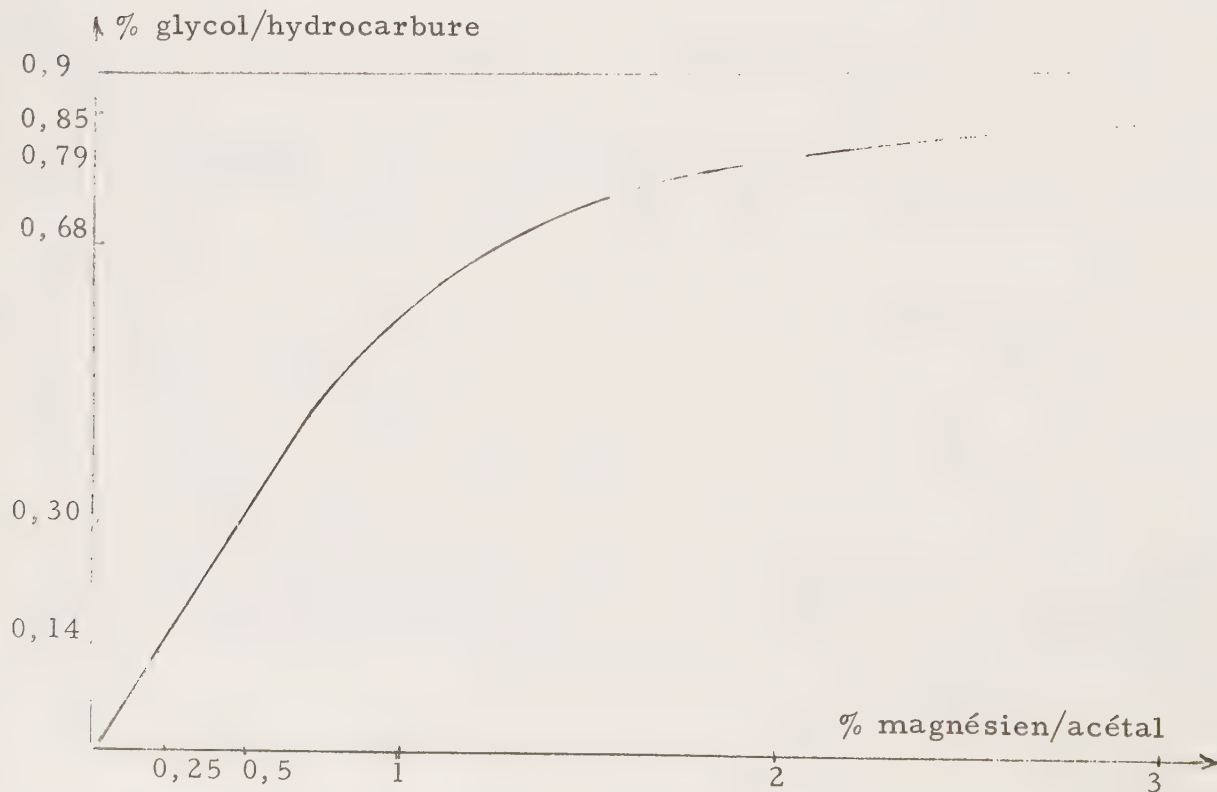
D - MECANISME DE LA REACTION.

Nous avons fait une étude cinétique de la réaction pour déterminer son mécanisme.

Le bromure de phénylmagnésium a été condensé sur des quantités croissantes d'allyloxy-2 tétrahydropyranne ; la solution organique (éther-toluène) a été analysée par chromatographie en phase vapeur (silicone rubber SE 30).

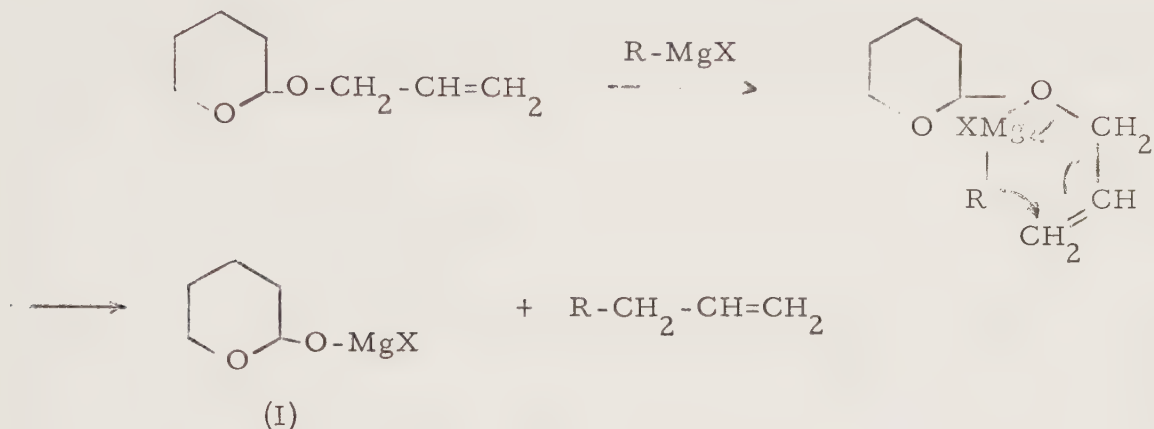
Le rapport des surfaces du glycol et de l'hydrocarbure montre que l'attaque du magnésien se produit sur le groupement allylique.

% Magnésien/acétal	0,25	0,5	1	2	3
% Glycol/hydrocarbure	0,14	0,30	0,68	0,79	0,85



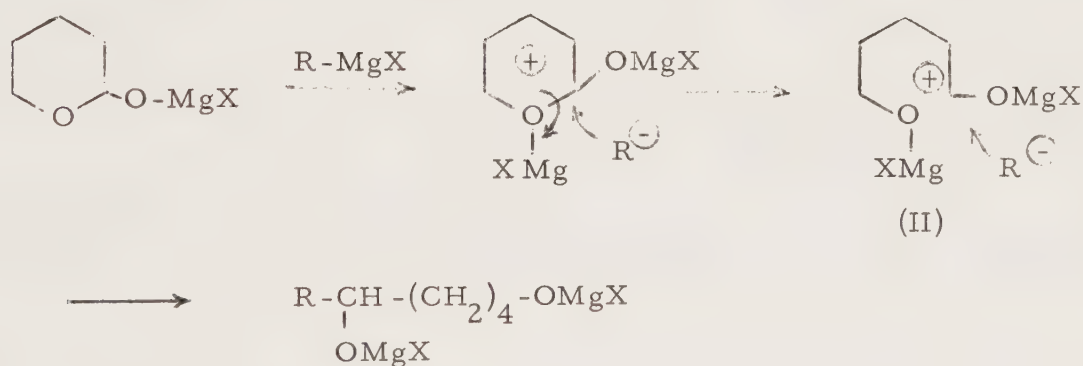
Lorsque l'excès de magnésien est supérieur à deux moles, le rapport molaire glycol/allylbenzène tend vers 0,9.

Tout cela nous conduit à envisager un processus circulaire hexagonal :

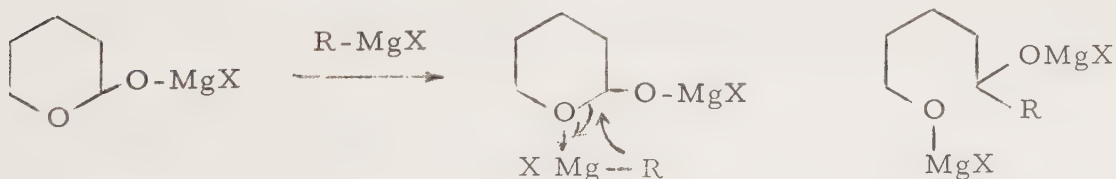


La deuxième mole de magnésien doit donc réagir sur le composé intermédiaire (I) :

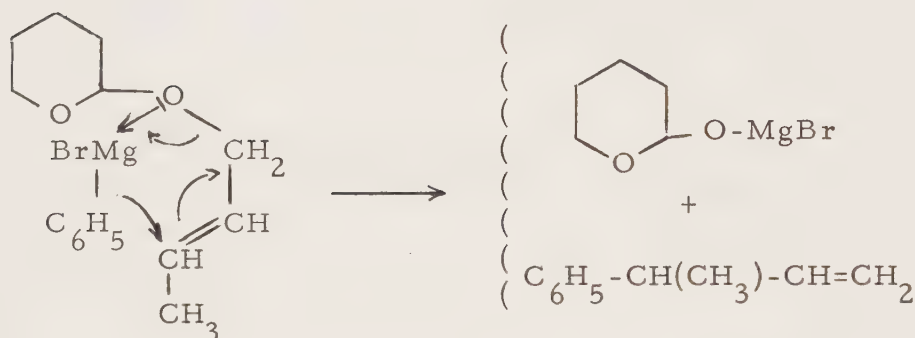
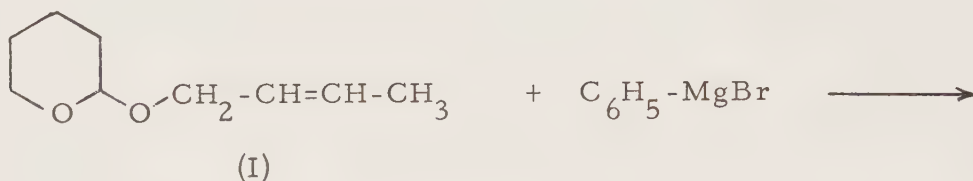
- soit par attaque électrophile primaire de l'hétéroatome, facilitée par l'effet + E de l'autre atome d'oxygène et formation d'un carbocation (II) :



- soit par un mécanisme de transfert circulaire tétragonal :



Pour vérifier ce processus, nous avons condensé le bromure de phénylmagnésium sur 1'(α -tétrahydropyrannyloxy)-4 butène-2 (I) :



Nous avons isolé le phényl-3 butène-1, ce qui confirme bien l'hypothèse de l'attaque de l'acétal par le magnésien suivant un mécanisme de transfert circulaire hexagonal.

E - PARTIE EXPERIMENTALE.

L'allyloxy-2 tétrahydropyranne est préparé selon le procédé décrit par PARHAM et ANDERSON (11).

1 - Préparation des organomagnésiens.

Le magnésien (0,45 mole) est préparé selon la méthode habituelle dans 200 cm³ d'éther . Lorsque tout le magnésium est attaqué, nous ajoutons 150 cm³ de toluène et chassons l'éther jusqu'à ce que la température du ballon atteigne 100 à 105°.

Nous laissons refroidir à 60° et coulons l'acétal (0,2 mole) ; nous chauffons pendant 8 h à 105°. La masse réactionnelle devient pâteuse

par refroidissement. Nous hydrolysons par une solution saturée de chlorure d'ammonium, en refroidissant énergiquement le ballon ; la dissolution du précipité est parfois longue. Après extraction, nous séchons sur carbonate de potassium, chassons le solvant et distillons.

Nous n'avons pas essayé d'obtenir les hydrocarbures éthyléniques dans tous les cas, car il est nécessaire de distiller à la colonne à bande tournante pour arriver à séparer l'hydrocarbure du volume très important de solvant.

a) Octanediol-1,5 $C_8H_{18}O_2$.

Obtenu par action du bromure de propylmagnésium sur l'allyloxy-tétrahydropyranne ; Rdt = 40 %.

Liquide incolore, visqueux ; $Eb_{0,7} = 108-109^\circ$; $n_D^{25} = 1,4557$; $d_4^{25} = 0,9492$; R.M. Calc. 42,20 ; Obs. 42,14 ; en accord avec la littérature (72) (61).

Analyse $C_8H_{18}O_2$: Calc. % :	C	65,71	H	12,40
	Tr.	:	65,79	12,18.

Bis-dinitro-3,5 benzoate - Fines aiguilles blanches (éthanol) ; F = 119-120° ; (bain de mercure).

Analyse $C_{22}H_{24}O_{12}N_4$: Calc. % : N 10,48 ; Tr. % : 10,48.

Nous avons préparé ce glycol suivant (13) par action du magnésien du tétrahydropyrannyloxy-1 chloro-4 butane sur le butanal ; les constantes sont identiques ; les diesters dinitrobenzoïques fondent au même point et les deux spectres I.R. se superposent parfaitement.

Spectres I.R.

Spectre N° 10 (a) : Octanediol-1,5 page 114 .

Spectre N° 10 (b) : Octanediol-1,5 préparé suivant (13). p. 114.

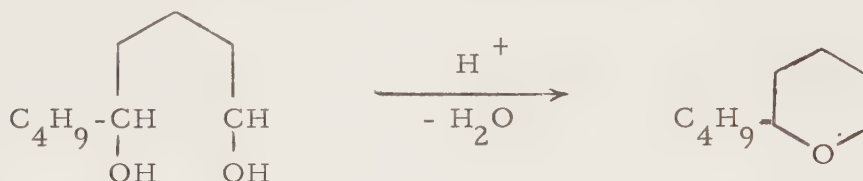
b) Nonanediol-1,5 $C_9H_{20}O_2$.

Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 43 % ; $Eb_4 = 140-143^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4750$. Les constantes sont en accord avec la littérature (61) (62)
 (73).

Analyse $C_9H_{20}O_2$: Calc. % : C 67,50 H 12,50
 Tr. : 67,76 12,27.

Cyclodéshydratation du nonanediol-1,5

Nous cyclodéshydratons ce glycol selon le procédé décrit par
 (51) avec une solution d'acide sulfurique à 17 % ; nous obtenons ainsi le
 butyl-2 tétrahydropyranne :



Le spectre I.R. est comparé avec celui du butyl-2 tétrahydro-
 pyranne obtenu suivant la méthode décrite au chapitre précédent ; ils sont
 identiques.

c) Décanediol-1,5 $C_{10}H_{22}O_2$.

Liquide incolore, très visqueux ; Rdt = 42 % ; $Eb_{0,6} = 124-126^\circ$;
 $n_D^{25} = 1,4561$.

Analyse $C_{10}H_{22}O_2$: Calc. % : C 68,96 H 12,64
 Tr. : 69,40 12,43.

d) Undécanediol-1,5 $C_{11}H_{24}O_2$.

Solide ; Rdt = 42 % ; $Eb_{0,8} = 150^\circ$; $n_D^{25} = 1,4580$; $F = 35^\circ$;
 en accord avec la littérature (13), (73).

Analyse $C_{11}H_{24}O_2$: Calc. % : C 70,16 H 12,84
Tr. : 70,51 12,73.

e) Phényl-5 pentanediol-1,5 $C_{11}H_{16}O_2$.

Solide blanc ; Rdt = 41 % ; $Eb_{0,9} = 145-150^\circ$; F = 54° ;
en accord avec la littérature (13) (83).

Analyse $C_{11}H_{16}O_2$: Calc. % : C 73,30 H 8,58
Tr. : 73,57 8,85.

2 - Préparation de l'allylbenzène C_9H_{10} .

Par rectification à la colonne à bande tournante des fractions de tête de la réaction du bromure de phénylmagnésium sur l'allyloxy-2 tétra-hydropyranne, nous avons isolé cet hydrocarbure ; Rdt = 30 %.

Liquide , $Eb = 157-159^\circ$; $n_D^{25} = 1,5170$; $d_4^{25} = 0,9005$;
en accord avec la littérature (84).

Analyse C_9H_{10} : Calc. % : C 91,53 H 8,47
Tr. : 91,66 8,54.

Nous avons comparé le spectre I.R. de l'allylbenzène avec le spectre de l'allylbenzène préparé suivant TIFFENEAU (84).

Spectre N° 11 (a) : Allylbenzène page 114.

Spectre N° 11 (b) : Allylbenzène préparé selon (84). page 114 .

3 - Etude cinétique

Nous préparons le bromure de phénylmagnésium (0,02 mole) dans l'éther (3 cm^3) ; le magnésien est coulé dans une solution d'allyloxy-tétrahydropyranne dans 7 cm^3 de toluène ; on chauffe durant 4 h à reflux et hydrolyse avec 10 cm^3 d'une solution saturée de chlorure d'ammonium.

L'analyse de la solution organique est réalisée par chromato-

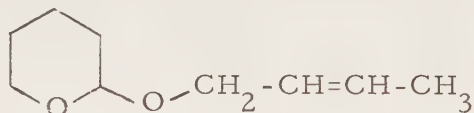
graphie en phase vapeur : colonne : silicone-rubber SE 30, température initiale : 100°, température finale 250°, programmation 7,5°/mn. Chacun des pics a été identifié par référence avec le produit pur.

Opérations	1	2	3	4	5
RMgX (mole)	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Allyloxy/THP (mole)	0,08	0,04	0,02	0,01	0,006
% glycol/H. C.	0,14	0,30	0,68	0,79	0,85

4 - Etude du mécanisme

Nous avons condensé le magnésien du bromure de phényle sur 1'(α -tétrahydropyrannyloxy)-4 butène-2.

(α -Tétrahydropyrannyloxy)-4 butène-2 C₉H₁₆O₂.



Préparé selon le mode opératoire habituel par action de l'alcool crotylique sur le dihydropyranne ; Rdt = 83 %.

Liquide incolore, Eb₁₇ = 83-85° ; n_D²⁵ = 1,4502 ; d₄²⁵ = 0,9469 ; R. M. Calc. 44,39 ; Obs. 44,34.

Analyse C₉H₁₆O₂ : Calc. % : C 69,19 H 10,32
Tr. : 69,37 10,41.

Nous avons préparé le magnésien dans les conditions habituelles à partir du bromure de phényle.

Par rectification, nous avons obtenu à côté du glycol-1,5 , le phényl-3 butène-1.

Phényl-3 butène-1 $C_{10}H_{12}$.



Liquide incolore ; $Eb_{55} = 88-90^\circ$; $n_D^{25} = 1,5070$; $d_4^{25} = 0,8924$;
indice en accord avec la littérature (85).

Analyse $C_{10}H_{12}$: Calc. % : C 90,85 H 9,15
Tr. : 90,83 9,29.

Spectre I.R. - N° 12 page 116 .

Réalisé avec un spectrographe PERKIN-ELMER, modèle 337.

Il présente les bandes d'absorption caractéristiques :

- du noyau aromatique monosubstitué :

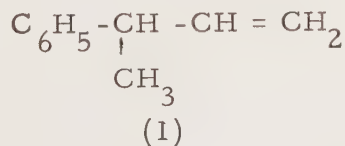
3030 cm^{-1} : vibration de valence =CH
1495 cm^{-1})
1600 cm^{-1} (vibrations de déformation dans le plan
755 cm^{-1})
700 cm^{-1} (vibrations de déformation CH des noyaux aroma-
tiques monosubstitués.

- du groupement - $C = CH_2$:

1638 cm^{-1} : vibration de valence C=C.
995 cm^{-1}) vibrations de déformation hors du plan = CH dans
910 cm^{-1} (CHR = CH_2 .

Spectre de R.M.N. - Spectre (D) page 122 .

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.



- à 1,3 ppm - les trois protons du CH_3 (1) (doublet)
 - à 5,0 ppm - deux protons éthyléniques dus au CH_2 éthylénique.
 - à 6,0 ppm - un proton éthylénique dû au CH dans le groupement vinylique (quadruplet) ($J = 9$ cps).
-

CHAPITRE IV.

ACTION DES DIMAGNESIENS SUR LE PHENOXYTETRAHYDROPYRANNE .

A - BIBLIOGRAPHIE.

C'est à GRIGNARD et VIGNON (86) et à von BRAUN (87) que l'on doit les premiers travaux sur les dimagnésiens.

Le dibromo-1,4 butane est le premier dérivé dibromé aliphatique saturé qui donne des dimagnésiens avec des rendements satisfaisants (88), (89) (90).

La formation de dimagnésiens est accompagnée de la production de dérivés plus condensés obtenus par réaction de Wurtz (88) (91) (92).

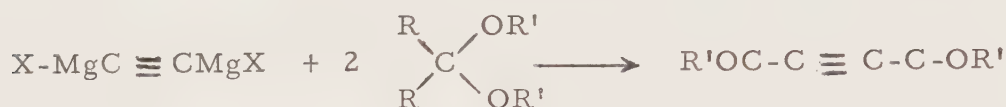
De nombreux auteurs ont étudié l'action des dimagnésiens sur les dérivés carbonylés.

Signalons aussi les travaux de NOEL (94) sur les dimagnésiens saturés vinyliques et divinyliques.

On trouve assez peu d'exemples dans la littérature de réaction de dimagnésiens sur les acétals.

MILLER et KRESS (94), par action du dimagnésien du dichloro-1,4 butane sur l'orthoformiate d'éthyle, préparent le diacétal de l'aldéhyde adipique ; J. COLONGE et R. DAVID (95), par action de différents dimagnésiens sur l'ester de kay obtiennent les diacétals attendus.

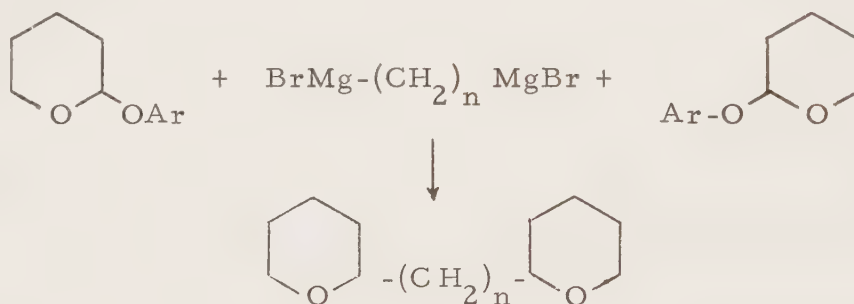
KRAUZFELDER et VOGT (67) , par action de dimagnésiens acétyléniques sur des acétals, préparent des diéthers-oxydes acétyléniques.



B - PARTIE THEORIQUE.

Les dibromures sont préparés suivant la méthode de COLONGE et DAVID (95).

Par action des dimagnésiens $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_n \text{MgBr}$ sur le phénoxy-tétrahydropyranne dans le benzène, nous obtenons les di-(tétrahydro-pyranyl) - alcanes :



avec $n = 4, 5, 6$.

Ce sont des composés liquides, visqueux, d'odeur très faible, rappelant celle des alcoyltétrahydropyrannes.

C - PARTIE EXPERIMENTALE.

Dans un ballon tricol d'un litre, muni d'un agitateur, d'un réfrigérant surmonté d'une gaine à chlorure de calcium et d'une boule à brome, nous plaçons le magnésium (0,4 at. g) que nous recouvrons d'éther et nous ajoutons 1 cm³ de dérivé dibromé.

La réaction démarre après un léger chauffage ; nous ajoutons 250 cm³ d'éther et nous coulons le dérivé dibromé (0,2 mole), dilué par de l'éther, de façon à maintenir un léger reflux. Il reste toujours du magnésium au fond du ballon. Nous ajoutons 200 cm³ de benzène anhydre et chassons la quantité équivalente d'éther. Nous coulons l'acétal (0,33 mole) à 70° et nous chauffons durant 4 h à 70°.

Nous hydrolysons sur glace et chlorure d'ammonium. La couche aqueuse est extraite à l'éther ; la solution organique est lavée par une solution de soude à 10 % ; nous séchons sur carbonate de potassium et rectifions.

1) Di- α -tétrahydropyrannyl-1,4 butane C₁₄H₂₆O₂.

Nous l'obtenons à partir du dimagnésien du dibromo-1,4 butane sur le phénoxytétrahydropyranne ; Rdt = 42 %.

Liquide incolore, visqueux ; Eb_{1,5} = 128-130° ; n_D²⁵ = 1,4720 ; d₄²⁵ = 0,9625 ; R.M. Calc. 65,74 ; Obs. 65,92 ; en accord avec GOUIN (53).

Analyse C ₁₄ H ₂₆ O ₂ : Calc. % :	C	74,28	H	11,58
	Tr.	:	74,24	11,35.

Spectre I.R. - N° 13 page 116 .

(Réalisé avec un spectrographe Perkin-Elmer, modèle 337).

Le spectre I.R. du di- α -tétrahydropyrannyl-1,4 butane présente les bandes caractéristiques :

- des vibrations de la structure tétrahydropyrannique à :
1205 cm⁻¹ 1090 cm⁻¹ 1050 cm⁻¹.

2) Di- α -tétrahydropyrannyl-1,5 pentane C₁₅H₂₈O₂.

Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 41 % ; Eb₁ = 139-141° ; n_D²⁵ = 1,4699 ; d₄²⁵ = 0,9535 ; R.M. Calc. 70,35 ; Obs. 70,22.

Analyse $C_{15}H_{28}O_2$: Calc. % : C 74,94 H 11,74
Tr. : 74,57 11,91.

3) Di- α -tétrahydropyrannyl-1,6 hexane $C_{16}H_{30}O_2$.

Liquide incolore, visqueux ; Rdt = 41 % ; Eb_{0,9} = 143-144 ° ;
 $n_D^{25} = 1,4690$; $d_4^{25} = 0,9513$; R.M. Calc. 74,96 ; Obs. 74,48.

Analyse $C_{16}H_{30}O_2$: Calc. % : C 75,53 H 11,81
Tr. : 75,31 11,95.

Dans tous les cas, nous avons isolé, en tête, environ 10 % de l'alcoyl-2 tétrahydropyranne correspondant, produit déjà préparé par ailleurs.

CHAPITRE V .

ACTION DES DIMAGNESIENS SUR L'HYDROXY-2 TETRAHYDROPYRANNE.

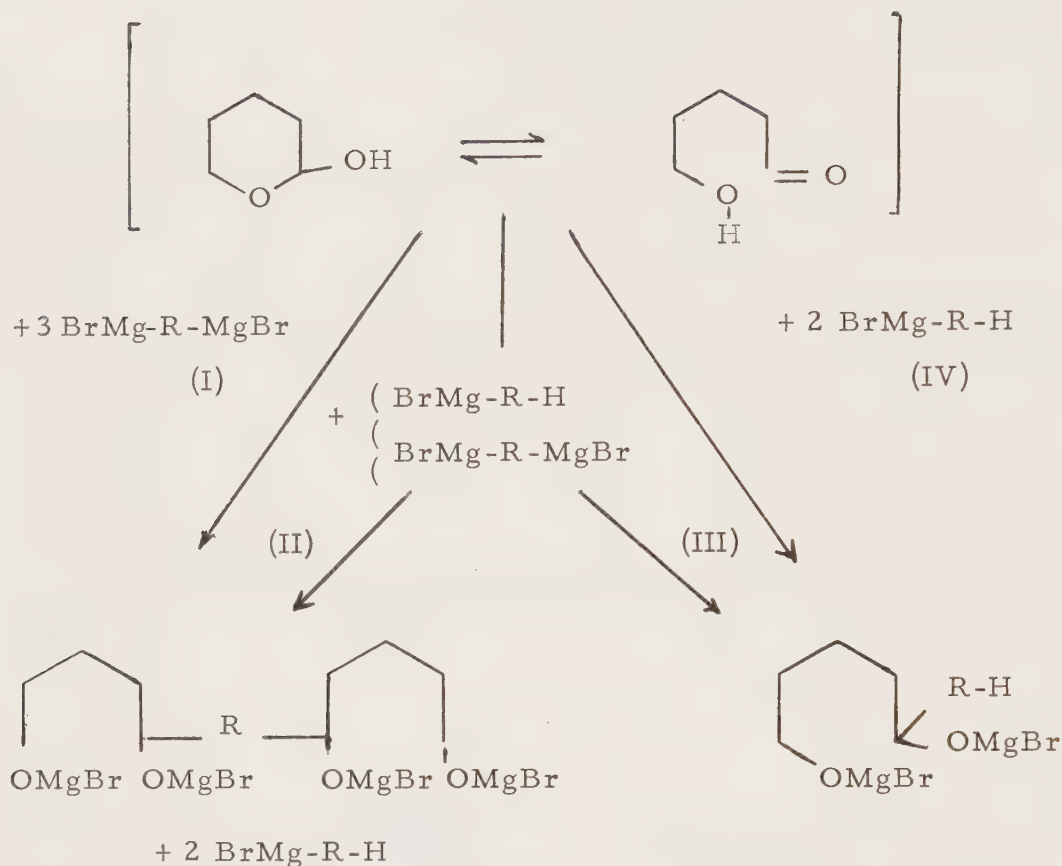
A - PARTIE THEORIQUE.

L'action des organomagnésiens sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne conduit, comme dans le cas de l'hydroxy-2 tétrahydropyranne, aux glycols-1,5 par ouverture du cycle (62) (73).

Dans le but de préparer des tétrols, nous avons fait réagir les dimagnésiens, non pas sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne, mais sur l'hydroxy-2 tétrahydropyranne, de façon à éviter la formation des produits d'addition des dimagnésiens sur le groupement allyle de l'acétal.

Les dimagnésiens réagissent sur l'hydroxy-2 tétrahydropyranne pour donner des tétrols selon les processus (I) et (II) ; à côté de cette réaction normale, existent d'autres possibilités (III) et (IV) qui conduisent aux glycols-1,5.

Pour essayer de favoriser les processus (I) et (II) et améliorer le rendement, nous avons ajouté le dimagnésien à l'hydroxy-2 tétrahydropyranne :



B - PARTIE EXPERIMENTALE

Nous préparons le dimagnésien (0,4 mole) suivant la méthode indiquée dans le chapitre précédent. Lorsque l'attaque du magnésium est terminée, nous ajoutons, goutte à goutte, le dimagnésien dans la solution étherée d'hydroxy-2 tétrahydropyranne (0,4 mole). En ajoutant la solution d'hydroxytétrahydropyranne à celle du dimagnésien, les rendements en glycol et en tétrol sont sensiblement les mêmes, mais la réaction est plus facile à conduire en faisant l'opération inverse. Nous chauffons à reflux durant 4 h ; après hydrolyse, nous obtenons une solution étherée et une solution aqueuse.

A partir de la solution étherée, nous avons recueilli les glycols-1,5 obtenus suivant (III) et (IV) ; Rdt = 12 % ; ces glycols ont été préparés précédemment par action des organomagnésiens sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne.

La couche aqueuse est passée sur une résine échangeuse de cations (Dowex 50 x 8). Nous obtenons une solution acide qui est traitée par du carbonate de plomb (excès 200 %). Après 48 h d'agitation, la solution est devenue alcaline.

Nous évaporons l'eau sous pression réduite et obtenons une masse visqueuse jaune qui contient encore un peu de sels minéraux.

Par extraction au soxhlet avec de l'éther pendant 8 jours, nous avons réussi à isoler le tétrol pur en petites quantités.

Tétradécanetétrol-1, 5, 10, 14 $C_{14}H_{30}O_4$.



Solide blanc ; Rdt = 15 % ; F = 64°.

Analyse $C_{14}H_{30}O_4$: Calc. % : C 64,08 H 11,53
Tr. : 63,10 11,07.

Tétradinitro-3,5 benzoate - Poudre très fine jaune (alcool - acétate d'éthyle) ; F = 118° (bain de mercure).

Analyse $C_{42}H_{38}O_{24}N_8$: Calc. % : N 11,70 ; Tr. % : 11,63.

Pentanedécanetétrol-1, 5, 11, 14 $C_{15}H_{32}O_4$.



Solide blanc ; Rdt = 12 % ; F = 84°.

Analyse $C_{15}H_{32}O_4$: Calc. % : C 65,18 H 11,67
Tr. : 63,44 11,13.

Tétradinitro-3,5 benzoate - Poudre jaune (alcool - acétate d'éthyle), F = 140° (bain de mercure).

Analyse $C_{43}H_{40}O_{24}N_8$: Calc. % : N 11,64 ; Tr. % : 10,50.

Ce procédé de préparation de glycols est limité par le faible rendement de l'opération et par la difficulté de séparer le tétrol des sels minéraux.

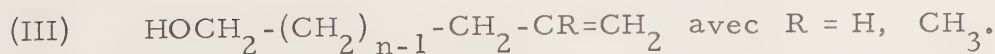
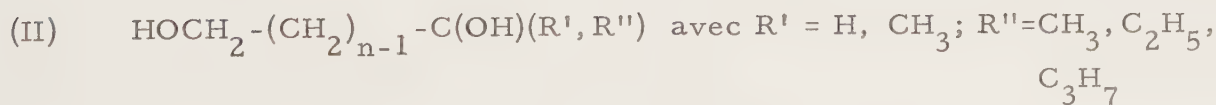
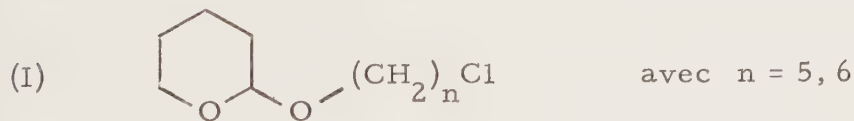
CONCLUSIONS GENERALES.

L'emploi de solvants basiques dans la chimie organométallique a permis la formation de magnésiens à partir de composés halogénés à halogène peu mobile.

C'est ainsi que les cétales halogénés donnent des magnésiens dans le tétrahydropyranne ; il en est de même de certains acétals halogénés.

Dans la première partie de ce travail, nous avons fait une étude systématique de l'action des acétals halogénés saturés et vinyliques sur le magnésium dans le tétrahydrofuranne.

Les acétals chlorés saturés (I) donnent des magnésiens normaux dans le tétrahydrofuranne, ceux-ci se sont révélés être d'excellents agents de synthèse pour la préparation de glycols-1, 6 et -1, 7 (II) et d'alcools éthyléniques -1, 7 et -1, 8 (III) :

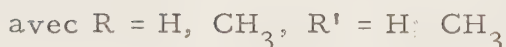
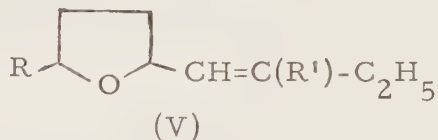


Les glycols primaires-tertiaires obtenus se déshydratent facilement pour donner des alcools éthyléniques. La chromatographie en phase vapeur et l'analyse spectrale infrarouge permettent de vérifier l'existence des trois isomères éthyléniques de position qui sont très difficiles à séparer.

Les acétals bromés vinyliques donnent des organomagnésiens dans le tétrahydrofuranne ; ceux-ci , par condensation sur les halogénures allyliques, donnent des alcools diéthyléniques-4,7 (IV), d'odeur verte et rosée, dont certains sont isomères du géraniol et du linalol.

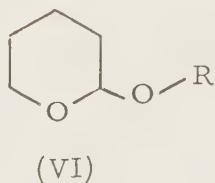


Par condensation sur des composés comprenant un groupe carbonyle, ces organomagnésiens donnent des glycols éthyléniques qu'on ne peut isoler ; ils se cyclodéshydratent à la distillation en alcényl-2 tétrahydrofurannes (V) :



Dans le but de préparer des alcools α -éthyléniques, nous avons fait réagir des organomagnésiens sur le (phénoxy-1 propène-1 yl)-3 tétrahydropyranne ; nous n'avons pas isolé l'alcool attendu mais un mélange de glycol et d'alcoyl-2 tétrahydropyranne.

Dans la deuxième partie de ce travail, nous avons déterminé l'influence du groupement alcoyle lors de l'attaque, par un organomagnésien, d'alcoyl-2 tétrahydropyrannes (VI)



Il résulte de nos travaux que nous avons trois possibilités :

1 - les organomagnésiens ne réagissent pas sur les alcoxy-2 tétrahydropyranes (VI) si le groupement R est aliphatique saturé .

2 - l'attaque du phénoxy-2 tétrahydropyranne ($R = C_6H_5$) par les organomagnésiens, conduit à une réaction de substitution avec formation d'alcoyl-2 tétrahydropyranne. Ce mécanisme est à rapprocher de la réaction des éthers phénoliques sur les organomagnésiens.

3 - l'allyloxy-2 tétrahydropyranne ($R = CH_2-CH=CH_2$) conduit, par un mécanisme de transfert circulaire hexagonal, suivi d'une ouverture du cycle tétrahydropyrannique, à la formation de l'hydrocarbure éthylnique et du glycol-1,5.

La séparation difficile des solvants et de l'hydrocarbure éthylnique ne permet pas l'utilisation de la méthode pour la préparation de celui-ci.

On peut rapprocher de cette méthode l'ouverture du cycle tétrahydropyrannique et la formation de glycols-1,5 par action des magnésiens sur l'hydroxy-2 tétrahydropyranne.

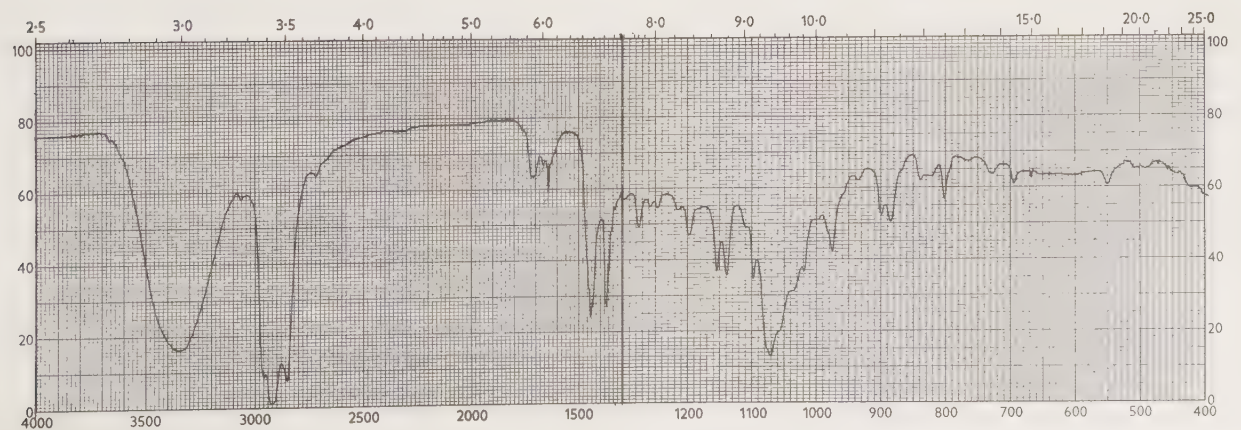
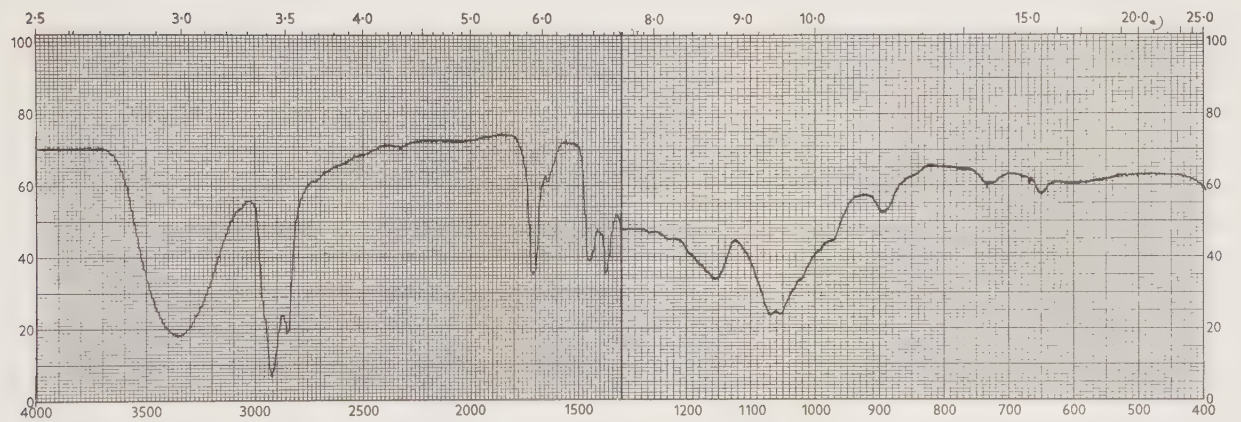
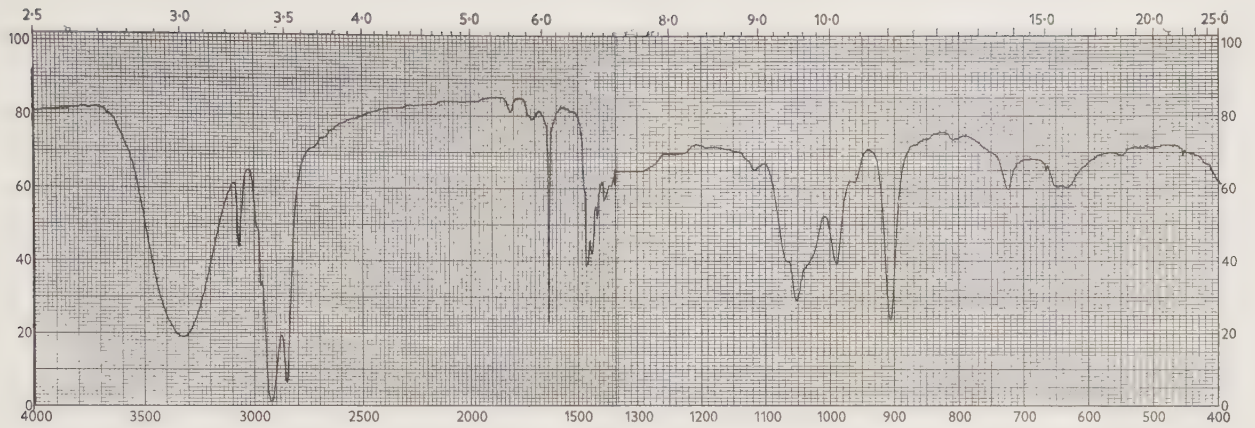
Les dimagnésiens réagissent selon le même processus que les magnésiens ; sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne pour donner des di-(α -tétrahydropyrannyl)-alcane et sur l'hydroxy-2 tétrahydropyranne par ouverture du cycle pour donner des tétrols. Les rendements en tétrols sont faibles et il est difficile de séparer ceux-ci des sels minéraux qui les accompagnent.

SPECTRES INFRAROUGES.

Spectre I.R. - N° 1 - Octène-7 ol-1 (pur).

Spectre I.R. N° 2 - Méthyl-7 octène-7 ol-1 (pur).

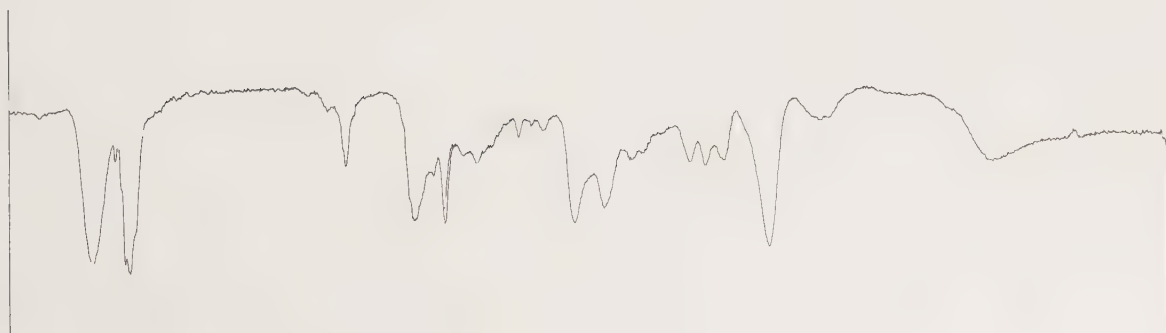
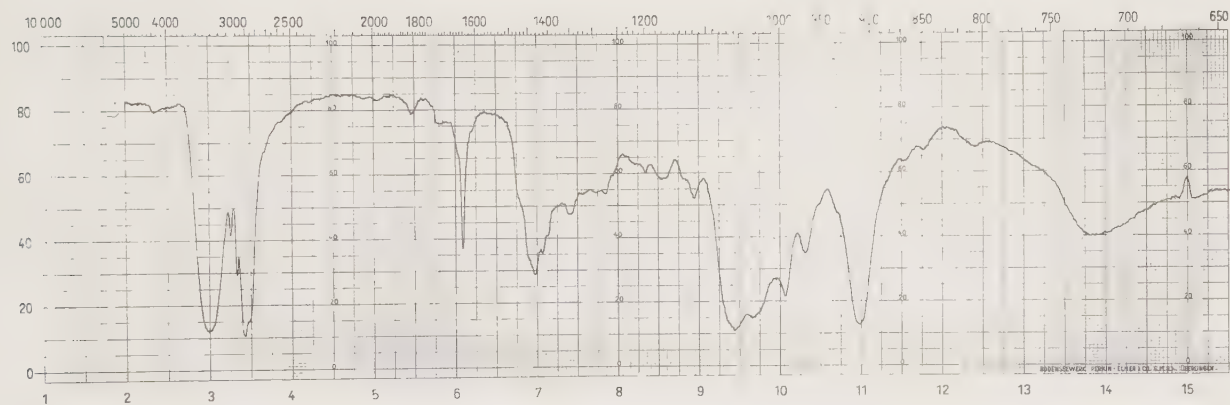
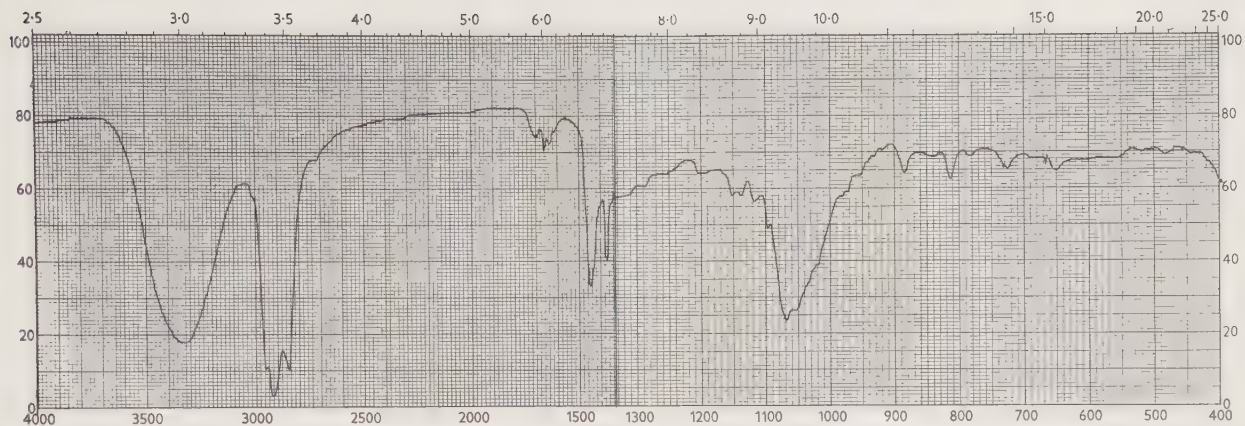
Spectre I.R. N° 3 - Méthyl-6 heptène-5 (6) ol-1 (pur).



Spectre I.R. N° 4 - Méthyl-6 octène-5 (6) ol-1(pur).

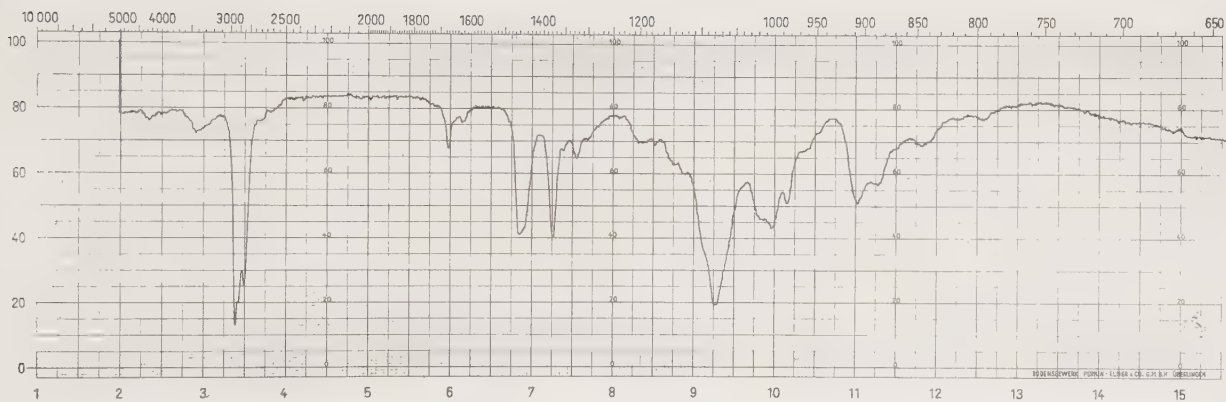
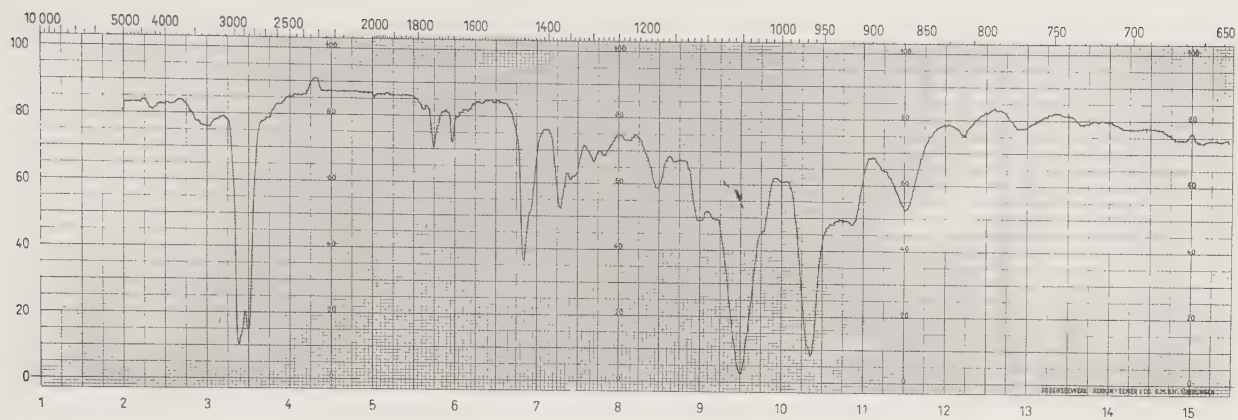
Spectre I.R. N° 5 - Octadiène-1,4 ol-8 (pur).

Spectre I.R. N° 6 - Méthyl-2 nonadiène-1,4 ol-8 (pur).



Spectre I.R. N° 7 - (Butène-1 yl)-2 tétrahydrofuranne (pur).

Spectre I.R. N° 8 - (Méthyl-2 butène-1 yl)-2 tétrahydrofuranne (pur).

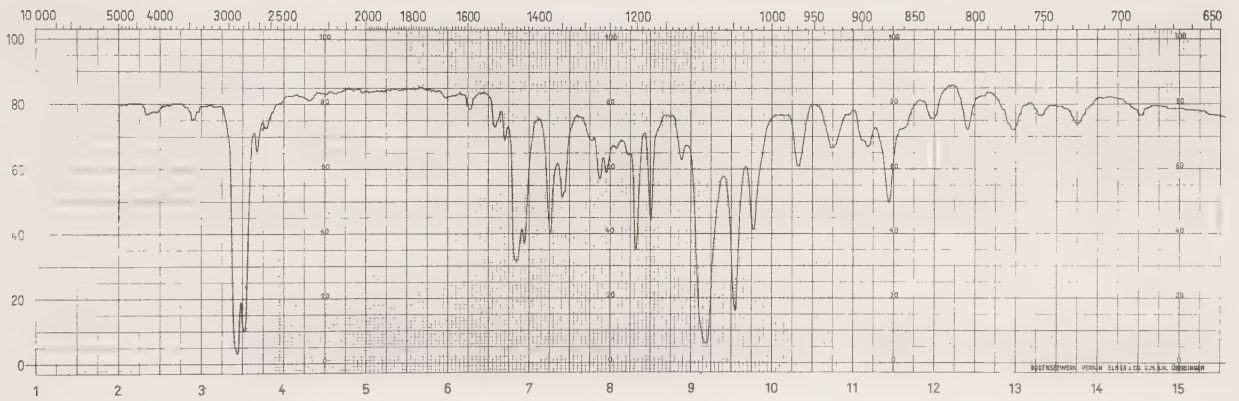
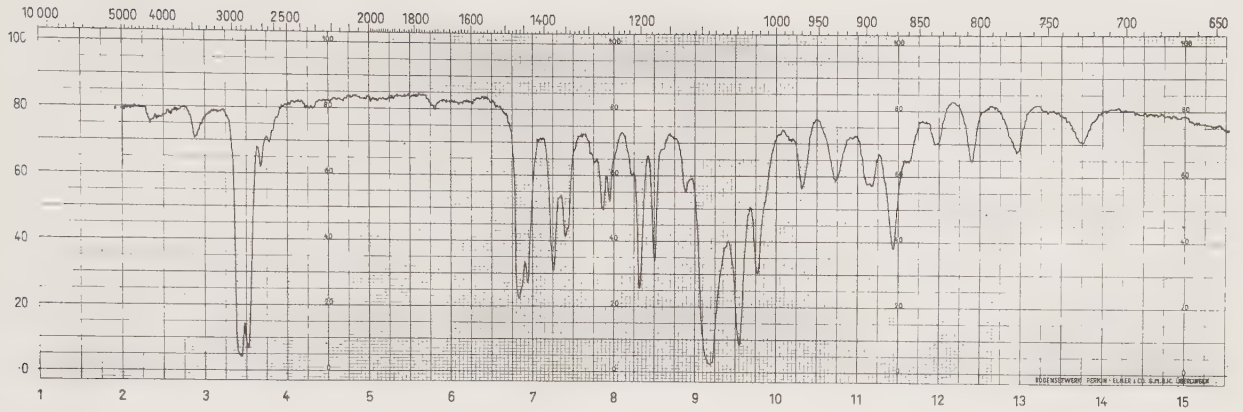


Spectre I. R. N° 9 - a) Butyl-2 tétrahydropyranne (pur).

obtenu par action du bromure de butylmagnésium
sur 1'(α -tétrahydropyrannyloxy)-3 phénoxy-1 propène-

Spectre I. R. N° 9 - b) Butyl-2 tétrahydropyranne (pur).

obtenu par action du bromure de butylmagnésium
sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne.



Spectre I.R. N° 10 a) - Octanediol-1,5 (pur).

Obtenu par action du bromure de propyl-magnésium sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne.

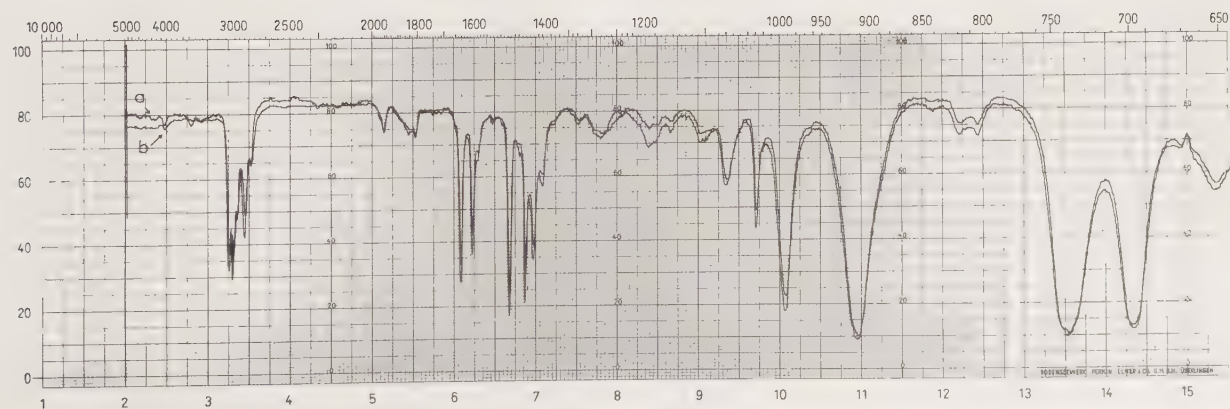
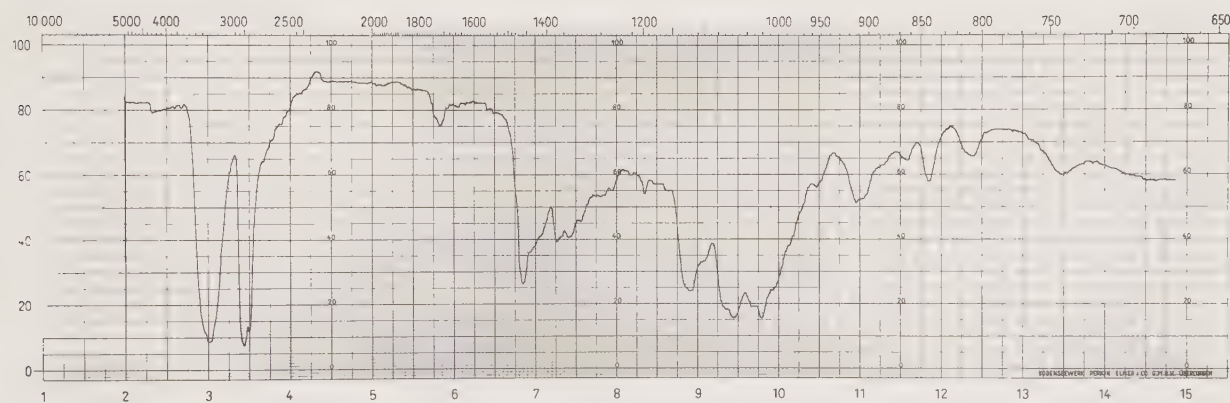
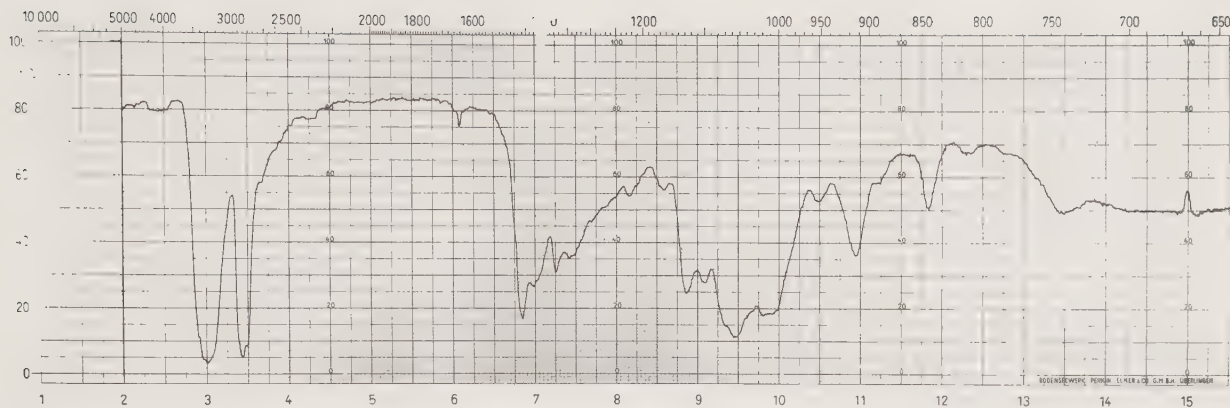
Spectre I.R. N° 10 b) - Octanediol-1,5 (pur).

Obtenu par condensation du magnésien de 1'(α -tétrahydropyrannyloxy)-1 chloro-4 butane sur le butanal.

Spectre I.R. N° 11 (a) et (b) - Allylbenzène (pur)

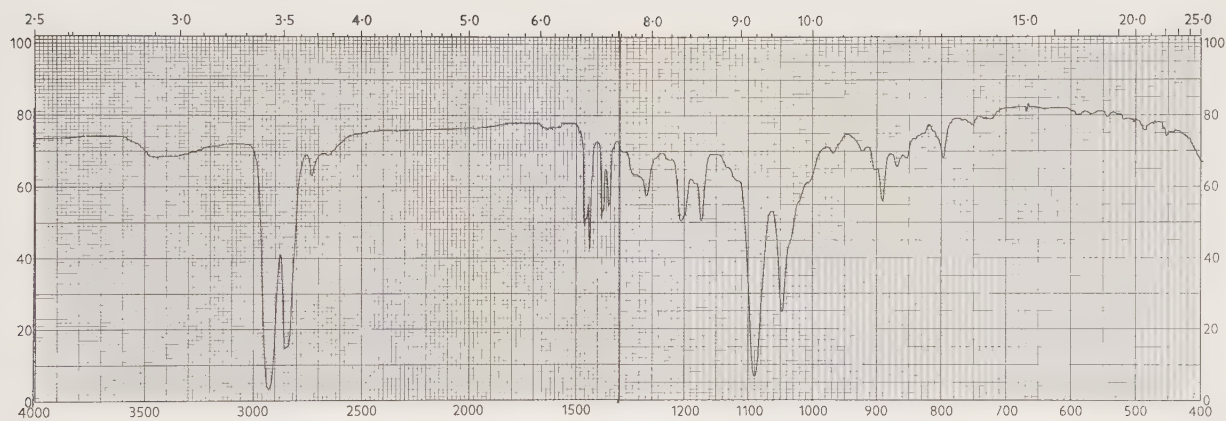
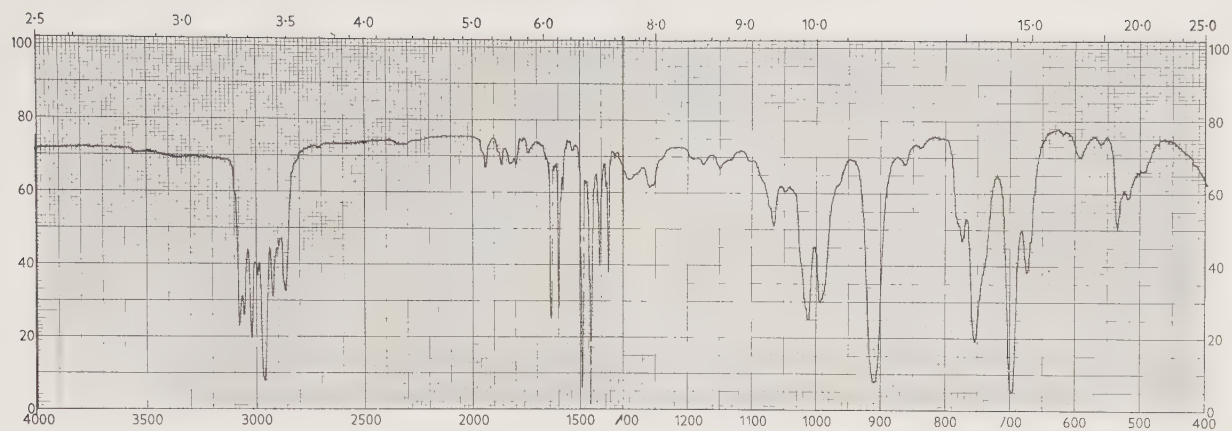
a) obtenu par action du bromure de phénylmagnésium sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne.

b) obtenu selon la méthode de TIFFENEAU (84).



Spectre I.R. N° 12 - Phényl-3 butène-1.(pur).

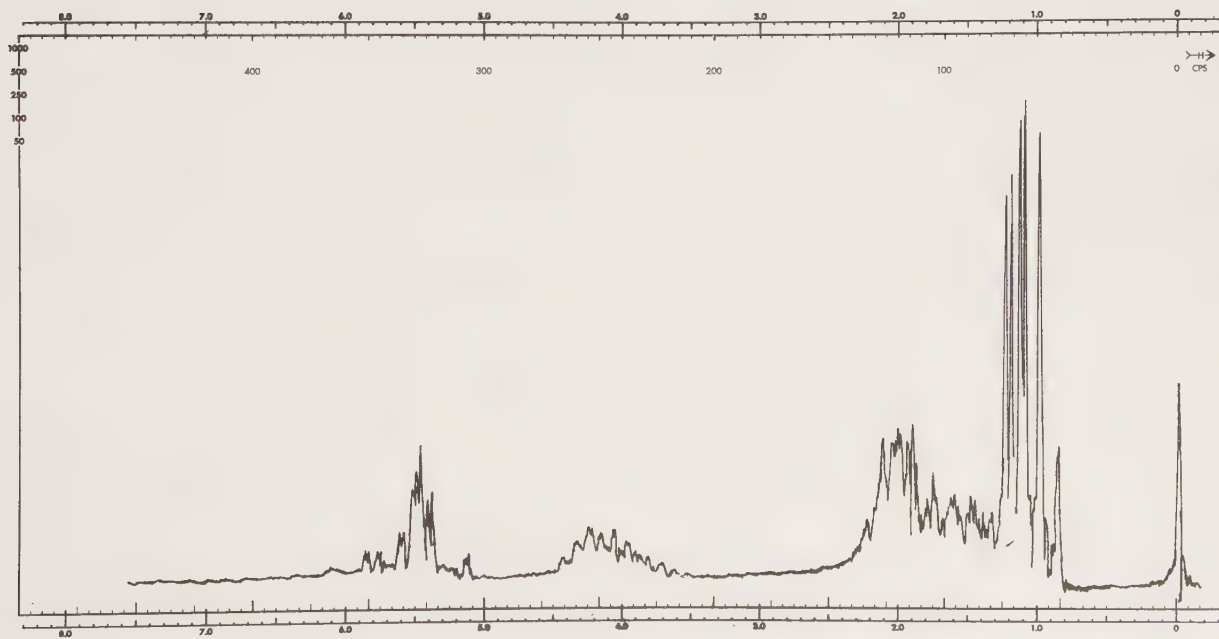
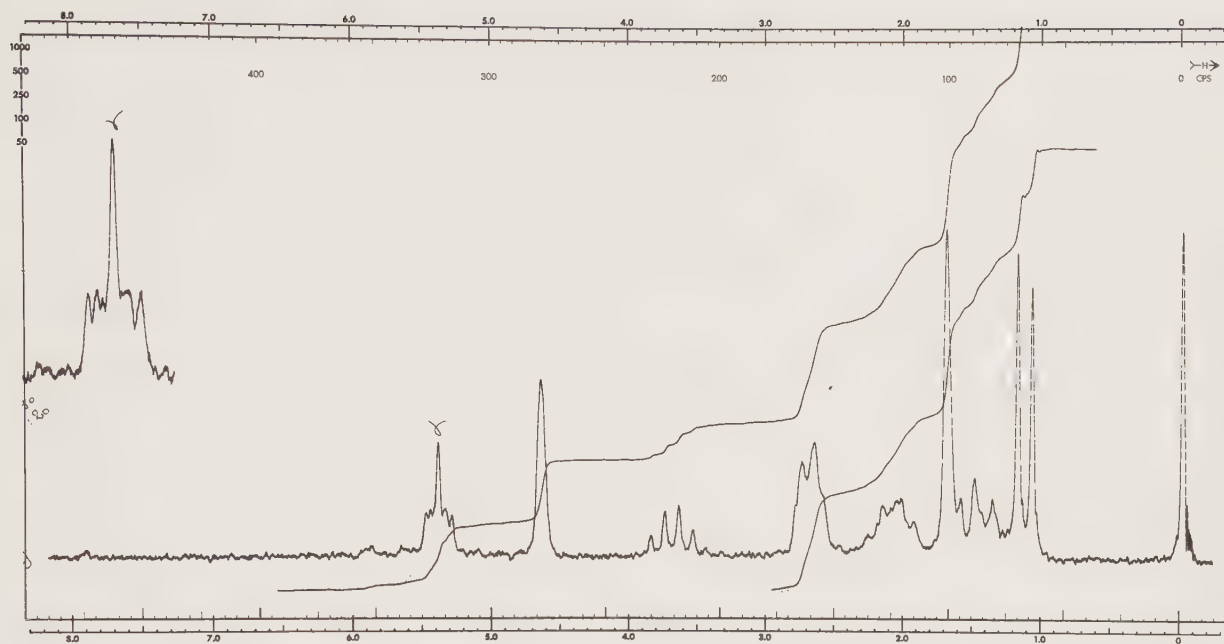
Spectre I.R. N° 13 - Di- α -tétrahydropyrannyl-1,4 butane (pur).



SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

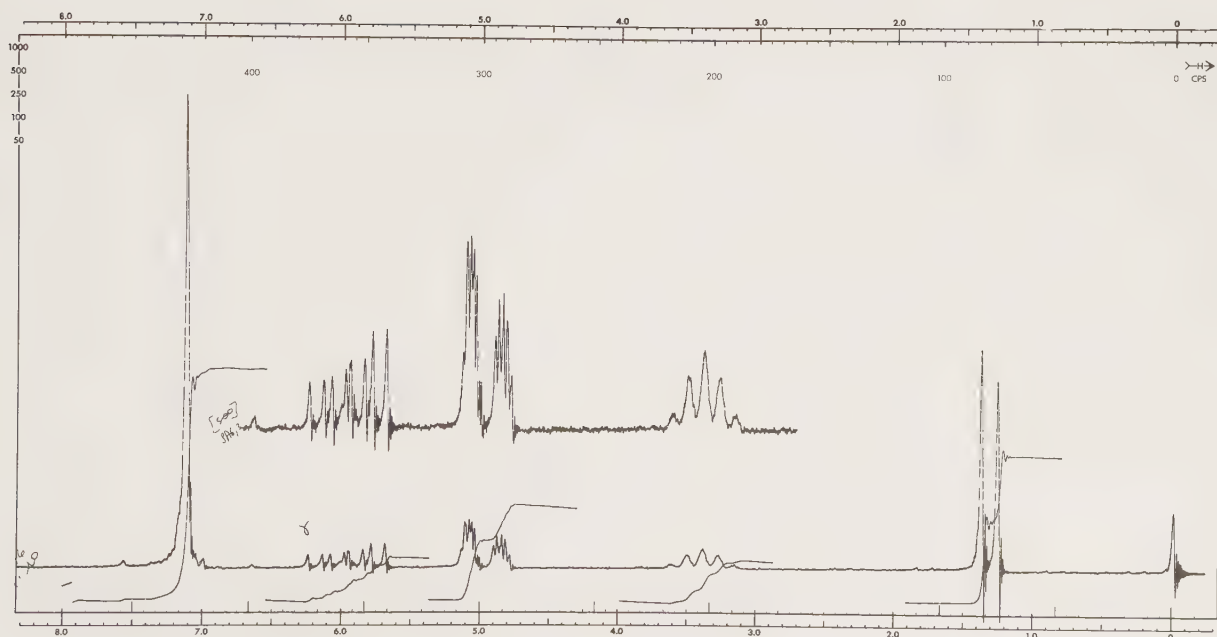
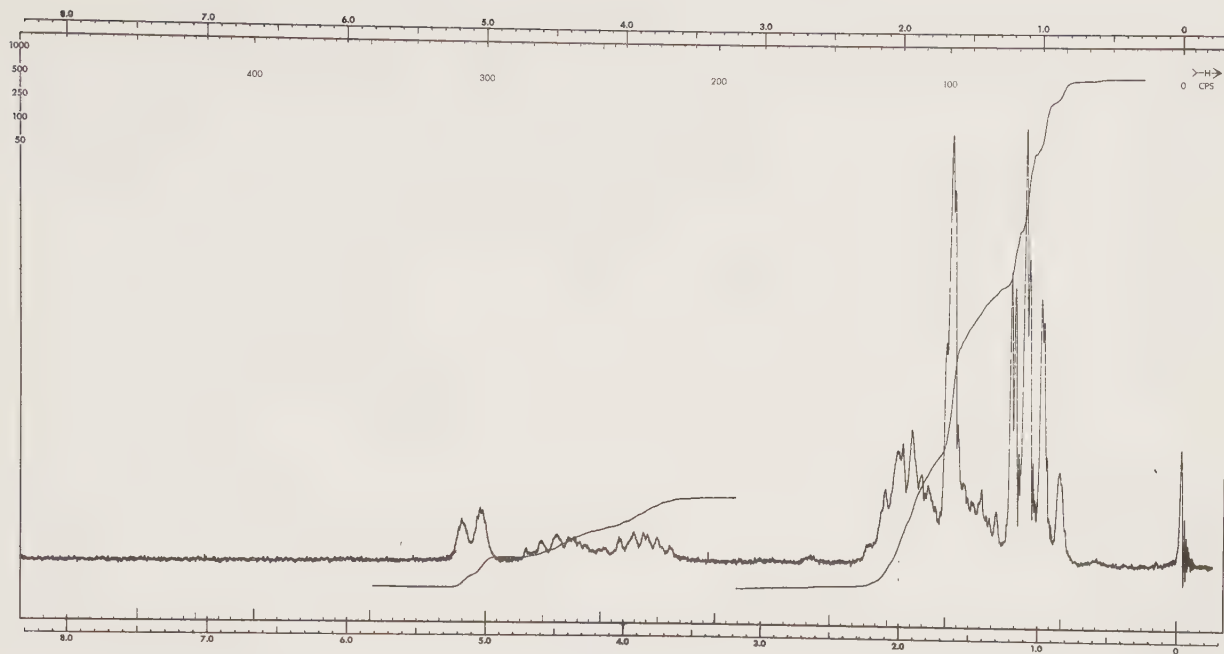
Spectre R. M. N. (A) - Méthyl-2 nonadiène-1,4 ol-8 .
(en solution dans le tétrachlorure de carbone).

Spectre R. M. N. (B) - (Butène-1 yl)-2 méthyl-5 tétrahydrofuranne .
(en solution dans le tétrachlorure de carbone).



Spectre R. M. N. (C) - (Méthyl-2 butène-1 yl)-2 méthyl-5 tétrahydrofuranne.
(en solution dans le tétrachlorure de carbone).

Spectre R. M. N. (D) - Phényl-3 butène-1.
(en solution dans le tétrachlorure de carbone).



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

- 1 - M. SOMMELET, Bull. Soc. chim., 1905, (4), 1, 394.
- 2 - H. NORMANT et C. CRISAN, Bull. Soc. chim., 1959, 199, 459.
- 3 - V. GRIGNARD, C.R. Acad. Sci., 1904, 2138, 1048.
- 4 - J. HAMONET, C.R. Acad. Sci., 1904, 138, 975.
- 5 - J. HAMONET, Bull. Soc. chim., 1905, (3), 33, 526.
- 6 - J. HAMONET, Ann. Chim., 1918, (9), 10, 5.
- 7 - R. PAUL, C.R. Acad. Sci., 1931, 192, 964.
- 8 - R. PAUL, Ann. Chim., 1932, (10), 18, 303.
- 9 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1934, (5), 1, 973.
- 10 - G.F. WOODS et D.N. KRAMER, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2246.
- 11 - W.E. PARHAM et A.L. ANDERSON, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 4187.
- 12 - H.B. COPELIN, U.S.P., 2.541.747 ; Chem. Abstr., 1951, 45, 5725.
- 13 - C. CRISAN, Ann. Chim., 1956, p. 436.
- 14 - H.B. HENBEST, E.R.H. JONES et I.M.S. WALLS, J. chem. Soc., 1950, p. 3646.
- 15 - C. FEUGEAS, Bull. Soc. chim., 1963, 30, 2568.
- 16 - J. CANON et coll., J. org. Chem., 1949, 14, 37.

- 17 - D.W. ANDREW et R. JOHNSON, Organic Syntheses, vol.23, p. 90.
- 18 - G. VOREUX, Diplôme d'Etudes Supérieures, Lille 1950.
- 19 - H. NORMANT et G. VOREUX, Bull.Soc.chim., 1950, 17, 420.
- 20 - G.M. BENNET et H.B. TURNER, J.chem.Soc., 1938, p. 814.
- 21 - W.R. COLEMAN et W.G. BYWATER, J.amer.chem.Soc., 1944, 66, 1821.
- 22 - H. PATTISON et C. HOWELL, J.org.Chem., 1956, 21, 739.
- 23 - W.R. COLEMAN et W.G. BYWATER, Organic Syntheses, vol.28, p. 65.
- 24 - G. POILANE, Thèse Lyon 1954.
- 25 - J. COLONGE, G. DESCOTES et G. POILANE, Bull.Soc.chim., 1959, 26, 410.
- 26 - M. HILL et H. ADKINS, J.amer.chem.Soc., 1938, 60, 1033.
- 27 - J. COLONGE et G. DESCOTES, Bull.Soc.chim., 1959, 26, 815.
- 28 - A. HINZ et G. MEYER, Ber., 1942, 55, 1043.
- 29 - J. COLONGE et A. GIRANTET, Bull.Soc.chim., 1962, 29, 1166.
- 30 - F. BEL'SKII ; N. SHUIKIN et W. SHOSTAKOWSKII, Izvest.Akad.Nauk. S.S.S.R., 1963, 9, 1631, Chem.Abstr., 1963, 59, 15241.
- 31 - R. LESPIAU, Bull.Soc.chim., 1925, 37, 422.
- 32 - P. GAUBERT, R.T. LINSTED, H.N. RYDON, J.chem.Soc., 1937, p. 1974.
- 33 - A. FRANCKE et M. KOHN, Monatsh.Chem., 1907, 28, 997.
- 34 - H. NORMANT, C.R.Acad.Sci., 1954, 239, 1510.
- 35 - J. FICINI, A. SARRADE-LOUCHEUR et H. NORMANT, Bull.Soc.chim., 1962, p. 1219.
- 36 - J. FICINI et H. NORMANT, C.R.Acad.Sci., 1953, 237, 731.
- 37 - A. GABERT et H. NORMANT, C.R.Acad.Sci., 1952, 235, 1407.
- 38 - A. LUTTRINGHAUS, G. von SAAF et K. HAUSCHILD, Ber., 1938, 71, 1673.
- 39 - P. CAUBERE, Bull.soc.chim., 1964, 31, 144.
- 40 - F. STITZ, Ost.Chem.Ztg., 1947, 48, 186 ; Chem.Abstr., 1950, 44, 7226.
- 41 - L.F. HATCH et K. HARWELL, J.amer.chem.Soc., 1953, 75, 6002.

- 42 - A.J. HILL et E. FISHER, J.amer.chem.Soc., 1922, 44, 2582.
- 43 - R. LESPIAU, Bull.Soc.chim., 1921, 4, 129, p. 54, 1929,4,45,627.
- 44 - G. BRAUN, Organic Syntheses, vol. 14, p. 43.
- 45 - N.S. SCHOETER et F.B. LAFORGE, U.S.P., 2.574.500, 1951 ; Chem.Abstr., 1952, 78, 4650.
- 46 - O. WALLACH, Ann.Chem., 1893, 275, 171.
- 47 - H. RUPPE et H.S. SCHLOCHOFF, Ber., 1905, 38, 1499.
- 48 - R. PAUL et H. NORMANT, Bull.Soc.chim., 1944, 11, 365.
- 49 - R. PAUL ,O.RIOBE, C.R.Acad.Sci., 1947, 224, 474.
- 50 - J. COLONGE et A. LAGIER, Bull.Soc.chim., 1949, p. 15.
- 51 - A. FAVORSKAYA et N.P. RYSKOWA, Zh.obshch.Khim., 1959, 26, 423. Chem.Abstr., 1956 , 50, 13861.
- 52 - J.C. BRUNIE, Thèse Lyon 1962.
- 53 - L. GOUIN, Ann.Chim., 1960, 5, 529.
- 54 - A.A. PONAMOREVA, Z.W. TILL et V.A. SEDAVKINA, Zh.obshch.Khim., 1963, 33 (12), 3946 ; chem.abstr., 1964,60, 10648.
- 55 - R. PAUL, Bull.Soc.chim., 1939, 6, 331.
- 56 - E. SPATH, Monatsh.Chem., 1914, 35, 319.
- 57 - A.E. COPE et J.K. HECHT, J.amer.chem.Soc., 1963, 84,4872.
- 58 - H. NORMANT, Bull.Soc.chim., 1940 (5), 7, 371.
- 59 - L.H. Von SAAF, Ann.Chem., 1945, 557, 4669.
- 60 - R. GELIN et D. MAKULA, C.R.Acad.Sci., 1964, 21, 5325.
- 61 - J.S. PIERCE et A. ADAMS, J.amer.chem.Soc., 1925, 47,1098.
- 62 - J. COLONGE et P. CORBET, Bull.Soc.chim., 1960, 27, 283.
- 63 - V. GRIGNARD, Bull.Soc.chim., 1905, p. 612.
- 64 - E. SPATH, Monatsh.Chem., 1915, 36, 4.
- 65 - E. TSCHITSCHIBABINE et S.A. JELGASIN, Ber., 1914, 47, 1843.
- 66 - R. GRARD, Ann.Chim., 1930, 13, 336.
- 67 - A.L. KRAUZFELDER et R.R. VOGT, J.amer.chem.Soc., 1938, 60, 1714.

- 68 - M.R. KUBELIKOV, Dokl. Akad. Nauk Azerb S.S.R., 1960, 20, 1521.
Chem. Abstr., 1964, 61, 10579.
- 69 - M.F. SHOSTAKOVSKII et R. KUBELIKOV, Zh. obshch. Khim.,
1958, 28, 578 ; Chem. Abstr., 1958, 52, 18235.
- 70 - M.F. SHOSTAKOVSKII et R. KUBELIKOV, Zh. obshch. Khim.,
1958, 28, 951 ; Chem. Abstr., 1958, 52, 17153.
- 71 - A. KUBELIKOV, Azerb. Khim. Zh., 1962, 5, 91 ; Chem. Abstr.,
1963, 59, 264.
- 72 - R. QUELET , P. BERCOT et T. d'ANGELO, C.R. Acad. Sci.,
1965, 260, 1191.
- 73 - R. PAUL, Bull. Soc. chim., 1935, (5), 2, 313.
- 74 - N. SHUIKIN, F. BEL'SKII, A. KARAKHANOV, B. KOSNA et
M. BARTOK, Acta Uni. Szeg. Acta Phys. chem., 1963, 9, 37 ;
Chem. Abstr., 1963, 60, 3742.
- 75 - V. GRIGNARD, Bull. Soc. chim., 1903, (3), 29, 944.
- 76 - L. HENRY, C.R. Acad. Sci., 1907, 145, 453.
- 77 - L. BERMEJO et G. ARANDA, An. Soc. Es. fis. quim., 1929, 27, 798.
- 78 - C. DERICK et W. BISSEL, J. amer. chem. Soc., 1916, 38, 2484.
- 79 - O. ASSARSON, Acta. Chem. Scand., 1956, p. 1510.
- 80 - H. NORMANT, Bull. Soc. chim., 1957, 24, 1444.
- 81 - F.R. JENSEN et R.L. BEDART, J. org. Chem., 1959, 24, 814.
- 82 - O. BLOMBERG, A.D. VREUGDENHIL et T.J. HOUSNA,
Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1963, 82, 365.
- 83 - G. DESCOTES et J.C. SOULA, Bull. Soc. chim., 1964, 26, 37.
- 84 - M. TIFFENEAU, C.R. Acad. Sci., 1905, 139, 482.
- 85 - W. WILSON, T.D. ROBERT et W.G. YOUNG, J. amer. chem. Soc.,
1949, 71, 2019.
- 86 - V. GRIGNARD et G. VIGNON , C.R. Acad. Sci., 1907, 144, 1358.
- 87 - J. von BRAUN, Ber., 1907, 40, 4665.
- 88 - J. von BRAUN et W. SOBECKI, Ber., 1911, 44, 1918.
- 89 - R. DIONNEAU, Ann. Chim., 1915, 9, (3), 194.
- 90 - R. DIONNEAU et M. HAMONET, Bull. Soc. chim., 1910, 7, 327.

- 91 - S. HILPERT et G. GUTTNER, Ber., 1914, 47, 177.
 - 92 - R. LESPIAU, Bull .Soc.chim., 1928, 43 , 1189.
 - 93 - M. NOEL, Thèse Paris, 1963.
 - 94 - A.L. MILLER et B.H. KRESS, U.S.P., 2.512.943 ;
Chem.Abstr., 1952, 46, 7586.
 - 95 - J. COLONGE et R. DAVID, Bull.Soc.chim., 1959, 26, 1248.
 - 96 - O. RIOBE, et L. GOUIN, Bull.Soc.chim., 1963, 10, 2258.
-

TABLE DES MATIERES .

	Page
<u>INTRODUCTION.</u>	1
<u>PREMIERE PARTIE</u> - Formation de composés organo- magnésiens à partir d'acétals halogénés.	3
<u>CHAPITRE I</u> - Formation de composés organomagnésiens à partir d'acétals chlorés saturés.	5
- Bibliographie	5
- Partie théorique	8
- Partie expérimentale	11
Glycols-1, 6	15
Glycols-1, 7	22
Alcools éthyléniques-1, 6 et -1, 7.	28
<u>CHAPITRE II</u> - Déshydratation des glycols primaires-tertiaires	33
- Partie théorique	33
- Partie expérimentale.	35
<u>CHAPITRE III</u> - Formation de composés organomagnésiens à partir d'acétals bromés vinyliques.	41
- Bibliographie	41
- Partie théorique	43
Résultats	45
Structures	47

	Page
- Partie expérimentale.	49
Alcools diéthyléniques	54
Alcényl-2 tétrahydrofurannes	59
<u>DEUXIEME PARTIE</u> - Action des organomagnésiens sur les alcoxytétrahydropyrannes	67
<u>CHAPITRE I</u> - Action des organomagnésiens sur l'(α-tétrahydro- pyranyloxy)-3 phénoxy-1 propène-1.	69
- Partie théorique	70
- Partie expérimentale.	71
<u>CHAPITRE II</u> - Action des organomagnésiens sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne.	75
- Partie théorique	77
- Partie expérimentale	78
<u>CHAPITRE III</u> - Action des organomagnésiens sur l'allyloxy-2 tétrahydropyranne.	81
- Partie théorique	81
- Résultats	83
- Mécanisme	84
- Partie expérimentale.	86
<u>CHAPITRE IV</u> - Action des dimagnésiens sur le phénoxy-2 tétrahydropyranne.	93
- Partie théorique	94
- Partie expérimentale	94
<u>CHAPITRE V</u> - Action des dimagnésiens sur l'hydroxy-2 tétrahydropyranne.	97
- Partie théorique	97
- Partie expérimentale	98
CONCLUSIONS GENERALES.	101
SPECTRES I. R.	105
SPECTRES R. M. N.	119
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	125

DEUXIEME THESE.

Propositions données par la Faculté :

"SPECTROMETRIE DE MASSE A TEMPS DE VOL".

Vu :

Les Membres du Jury :

J. COLONGE

J. JANIN

J. DREUX

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 29 Juin 1965

Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

L M D

99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Juillet 1965

